

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
C H E M I E



GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND DREIUNDZWANZIGSTER BAND.

MIT DREI FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1877.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

~~3819~~ 3819



CPm 127

JOURNAL

PÜR

PRAKTISCHE



CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

HERMANN KOLBE.

BAND 15.

MIT DREI FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1877.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.

212489



INHALT

des fünfzehnten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes Heft.

(2. Januar 1877.)

	Seite
Ernst von Meyer: Ueber die Zusammenetzung und das chemische Verhalten des „oxydirten Schwefelplatin“.....	1
Dr. Paul Behrend: Ueber Sulfurylchlorid und sein Verhalten gegen Alkohole.....	23
Dr. Hermann Wulde: Beiträge zur Kenntniss der Sulfo-dicarbonensäuren.....	43
T. Akestorides: Ueber einige Produkte der Einwirkung von rother rauchender Salpetersäure auf Leuchtgas..	62

Zweites, drittes und viertes Heft.

(30. Februar 1877.)

S. M. Jörgensen: Ueber den sogenannten Herapathit und ähnliche Acidporjodide (Fortsetzung).....	65
J. Puls: Ueber Metallglyceride.....	83
R. Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die Verbindungen der Metalle der Tantalgruppe. so wie über Neptunium, ein neues Metall.....	105

	Seite
Dr. A. von den Velden: Beiträge zur Kenntniss der drei isomeren Oxybenzoesäuren	151
H. Kolbe: Darstellung von Jodwasserstoffsäure.....	172
Peter Claesson: Ueber die Einwirkung des Natrium- merkaptids auf Jodmethyl, Methylenjodid und Chlo- roform.....	174
Dr. L. F. Nilson: Ueber einige Chloroplatinate und über die Werthigkeit der seltenen Erdmetalle.....	177
Dr. E. Drechsel: Zur Volhard'schen Silberbestimmung	191

Fünftes Heft.

(15. März 1877.)

Peter Claesson: Ueber Aethylmerkaptan.....	193
Derselbe: Beiträge zur Kenntniss des Verhaltens der Alkalisulfide zum Wasser.....	218
Derselbe: Beiträge zur Kenntniss der Aethylsulfinsäure	222
Hugo R. v. Perger: Ueber Einwirkung des Ammoniaks auf Alizarin (vorläufige Mittheilung).....	224
Th. Morawski und Joh. Stingl: Chemische Unter- suchung der Manganerze der Bukowina.....	228
Max Rosenfeld: Beitrag zur Kenntniss des normalen und basischen Bleichromats.....	239

Sechstes und siebentes Heft.

(30. April 1877.)

Dr. W. Conrad: Beiträge zur Kenntniss der Hippursäure und ihrer Derivate.....	241
Dr. L. F. Nilson: Ueber Chloroplatinite.....	260
Julius Thomsen: Darstellung einiger Platinverbin- dungen.....	294
Dr. Hermann Ost: Weitere Mittheilungen über die aus Phenol und Kohlensäure entstehenden mehrbasischen Säuren.....	301
H. Laspeyres: Die chemische Zusammensetzung des Leadhillit.....	317
Derselbe: Notiz über einige neue Phosphate des Mangan	320

	Seite
Oscar Loew: Beitrag zur Kenntniss des Pyrogallois....	322
Derselbe: Schüttel-Apparat zu Oxydationen mit Sauerstoffgas.....	327
H. Ritthausen: Neue Methode zur Analyse der Milch, und ein vom Milchzucker verschiedenes Kohlehydrat in der Kuhmilch	329
Dr. E. Drechsel: Neue Apparate	350

Achstes, neuntes und zehntes Heft.

(31. Mai 1877.)

J. Jeanneret: Untersuchungen über die Zersetzung von Gelatine und Eiweiss durch die geformten Pankreasfermente bei Luftabschluss.....	353
M. Nencki: Zur Kenntniss der Leucine.....	390
E. Carstanjen: Zur Kenntniss der Chinone: I. Derivate des Chinons aus Thymol und aus Kampfer	398
S. M. Jørgensen: Ueber den sogenannten Herapathit und ähnliche Acidperjodide (Schluss).....	418
Julius Thomsen: Thermochemische Untersuchungen: XXIV. Ueber Platin und Palladium.....	435
H. Kolbe: Zeichen der Zeit, II.....	473
E. Carstanjen: Ueber das Verhalten der Chinone zu neutralem schwefligsaurem Kali.....	478





Ueber die Zusammensetzung und das chemische Verhalten des „oxydirten Schwefelplatin“;

von

Ernst von Meyer.

Die folgenden Versuche sind in der Absicht angestellt worden, die eigenthümlichen Wirkungen des oxydirten Schwefelplatin genau zu untersuchen und in einen näheren Zusammenhang mit der bis jetzt noch nicht ermittelten Zusammensetzung, sowie chemischen Natur desselben zu bringen. Das kaum untersuchte, durch langsame Oxydation aus Zweifach-Schwefelplatin entstehende, sogenannte „oxydirte Schwefelplatin“ besitzt Eigenschaften, welche man in gewissem Sinne eminent katalytische nennen möchte. Lässt man — um diese Bezeichnung an einem Beispiele zu erläutern — einen sehr langsamen Strom Wasserstoff (am besten mit Kohlensäure verdünnt) auf das oxydirte Schwefelplatin einwirken, so beobachtet man starke Temperaturerhöhung und eine reichliche Bildung von Wasser, gleichzeitig treten, wenn die Erwärmung zu bedeutend wird, geringe Mengen Schwefelwasserstoff auf.¹⁾ Führt man nach Vollendung der Reaction dem abgekühlten Produkt Luft zu, so wird unter Wärmeentwicklung Sauerstoff aufgenommen, und die Substanz ist wieder fähig, Wasserstoff zu oxydiren.

Bei dem oxydirten Schwefelplatin ist es, wie meine Versuche zeigen, locker, aber chemisch gebundener

¹⁾ Bei raschem Zuleiten von Wasserstoff erfolgt die Reaction unter Erglühen; auch beobachtet man dann das Auftreten von schwefeliger Säure.

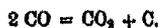
2 v. Meyer: Ueber die Zusammensetzung und

Sauerstoff, welcher so leicht an Wasserstoff, Kohlenoxyd etc. abgegeben wird; wir hätten also in dem oxydirten Schwefelplatin einen „katalytisch“ wirkenden Körper im Sinne de la Rive's (über dessen Hypothese vergl. dies Journ. [2] 14, 126).

Ueber die Zusammensetzung des oxydirten Schwefelplatin ist bislang fast Nichts bekannt, eben so wenig über die Function des in demselben so locker gebundenen Sauerstoffs. Die vorhandenen Angaben sind spärlich, zum Theil völlig irrig; namentlich bewegen sich die über die Wirkungsweise des in dem Körper enthaltenen Sauerstoffs geäußerten Ideen auf ganz hypothetischem Boden. Man scheint in dem oxydirten Schwefelplatin niemals eine bestimmte chemische Verbindung angenommen zu haben, vielmehr ist fast allgemein die „katalytische“ Wirkung desselben dem in der Masse vertheilten Platin¹⁾ zugeschrieben worden.

Döbereiner²⁾ giebt geradezu als Darstellungsmethode von Platinschwamm die allmähliche, an der Luft sich vollziehende Oxydation von Platinsulfid an.

Nachdem Berzelius beobachtet hatte, dass feuchtes Schwefelplatin sich unter reichlicher Bildung von Schwefelsäure an der Luft oxydire, machte Döbereiner auf die starken katalytischen Wirkungen des von ihm „oxydirtes Schwefelplatin“ genannten Produkts aufmerksam. Seine Angaben zeichnen sich jedoch durch eine auffallende Unklarheit aus. So bewirkt z. B. nach ihm³⁾ das oxydirte Schwefelplatin, wenn es mit Kohlenoxyd in Berührung kommt, dass nur die Hälfte des letzteren auf Kosten des Sauerstoffs der anderen Hälfte zu Kohlensäure oxydirt wird nach der Gleichung:



Das Kohlenoxyd wird nach Döbereiner „durch

1) Vergl. Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem. 6. Aufl. S. 1076.

2) Schweigger 54, 114.

3) Gilb. Ann. N. F. 14, 273.

das chem. Verhalten des „oxydirten Schwefelplatin“. 3

oxydirtes Schwefelplatin decarbonisirt“; er schliesst dies aus der Verminderung des Vol. Kohlenoxyds auf die Hälfte. Meine bez. Versuche zeigen die Unrichtigkeit dieser an und für sich mehr als unwahrscheinlichen Behauptung.

Böttger hat später nachgewiesen, dass Wasserstoff auf das oxydirte Schwefelplatin unter Bildung von Schwefelwasserstoff stark einwirkt, dass dasselbe für sich erhitzt bei 250° unter Entwicklung von schwefliger Säure verflammt.

Alle diese früheren Angaben beziehen sich, wie es scheint, auf das durch Oxydation des Schwefelplatin erhaltene Rohprodukt. Bei meinen Versuchen habe ich besonderen Werth darauf gelegt, nach möglichster Beendigung des Oxydationsprocesses und sorgfältigem Auswaschen ein schwefelsäurefreies Produkt zu erhalten, dessen Untersuchung die Entscheidung der Frage, ob dasselbe ein bestimmtes chemisches Individuum oder ein Gemenge sei, zulässt.

Die Gewinnung eines Produkts von gleichmässiger Zusammensetzung ist mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, weil das von Schwefelsäure befreite oxydirte Schwefelplatin sehr geneigt ist, einer weitergehenden Zersetzung zu unterliegen. Selbst bei mässiger Temperaturerhöhung kann der weiter unten S. 4 beschriebene Zerfall plötzlich eintreten und sich der ganzen Masse mittheilen. Die zahlreichen Analysen der zu verschiedenen Zeiten dargestellten Portionen lassen die Unbeständigkeit der Verbindung zur Genüge erkennen. Trotz der schwankenden Zahlenresultate ergeben die Versuche mit Sicherheit, dass in dem „oxydirten Schwefelplatin“ eine bestimmte chemische Verbindung, in welcher der bei der Oxydation aufgenommene Sauerstoff chemisch gebunden ist, angenommen werden muss.

Darstellung des oxydirten Schwefelplatin.

Das der Oxydation zu unterwerfende Schwefelplatin, PtS_2 , ist in der Regel durch Fällen einer heissen Lösung

4 v. Meyer: Ueber die Zusammensetzung und

von Kaliumplatinchlorid, ($\text{Pt Cl}_4 \cdot 2\text{KCl}$), mit Schwefelwasserstoff dargestellt worden. Der dunkelbraune Niederschlag, welcher häufig mit einem hellbraunen¹⁾, leichteren gemengt ist, wird so lange mit heissem Wasser (durch Decantiren) ausgewaschen, bis im Filtrat kein Chlor mehr nachweisbar ist. Die auf dem Wasserbade eingetrocknete Masse, welche schon während des Trocknens sich zu oxydiren beginnt, wird unter häufigem Umrühren abwechselnd bei gewöhnlicher Temperatur und zwischen 70° und 100° mehrere Tage lang dem Einfluss der Luft ausgesetzt. In den meisten Fällen habe ich nach dem Auswaschen des Produkts mit heissem Wasser den Rückstand zur Vervollständigung der Oxydation noch einmal der obigen Behandlung unterworfen und schliesslich nach sorgfältigstem Auswaschen bei 100° (bei einigen Versuchen 105 — 110°) getrocknet.

Das so erhaltene Produkt ist ein schweres, schwarzes Pulver, welches bei fortgesetztem Erwärmen auf oder über 100° sehr allmähliche Oxydation und partielle Zersetzung erleidet; daher empfiehlt es sich, dasselbe im Kohlensäurestrom zu trocknen. — Bei raschem Erwärmen an der Luft tritt unter Aufnahme von Sauerstoff mehr oder weniger vollständiger Zerfall in schweflige Säure, Schwefelsäure und Platin, unter Umständen schon bei 110° ein, jedoch zeigen in Bezug auf die Zersetzungstemperatur die Produkte verschiedener Darstellung kein gleichmässiges Verhalten.

Zusammensetzung des oxydirten Schwefelplatin.

Die Unbeständigkeit der Verbindung, sowie die Unbestimmtheit der Vollendung des Oxydationsprocesses sind Momente, welche der Feststellung der chemischen Zusammensetzung sehr hinderlich waren. Daher bin ich erst nach sehr zahlreichen Versuchen über die Natur des

¹⁾ Derselbe ist eine lockere Verbindung von Pt S_2 mit H_2S , welcher durch heisses Wasser der Schwefelwasserstoff entzogen wird.

das chem. Verhalten des „oxydirten Schwefelplatin“ 5

Körpers in's Klare gekommen. Derselbe enthält ausser Platin, Schwefel und Sauerstoff noch chemisch gebundenes Wasser, welches nicht ohne durchgreifende Zersetzung der Verbindung entzogen werden kann.

Was die Bestimmung der einzelnen Bestandtheile betrifft, so will ich Details über einige der angewandten Methoden, welche sich zum Theil auf das eigenthümliche Verhalten des Körpers gründen, vorausschiicken.

Die Menge des Platins wird durch Glühen der Verbindung ermittelt, und zwar muss dieselbe zuerst vorsichtig im bedeckten Tiegel erhitzt werden, bis plötzlich Verglimmen unter Entwicklung von schwelliger Säure und Schwefelsäuredämpfen eintritt; dann kann im offenen Tiegel stark geglüht werden.

Den Schwefel bestimmt man entweder durch Oxydation mit Königswasser oder durch Ermittlung des bei der Einwirkung von Wasserstoff erhaltenen Schwefelwasserstoffs. Die letztere Reaction muss hier eingehend besprochen werden, da sie über die Constitution der Verbindung Aufschluss zu geben geeignet ist. Wie schon oben (S. 1) hervorgehoben ist, wird bei vorsichtiger Einwirkung von Wasserstoff, wenn eine zu starke Erwärmung vermieden wird, wesentlich Sauerstoff entzogen, welcher den Wasserstoff oxydirt. Wirkt aber dieser auf die stärker erhitzte Substanz ein, so geht die Zersetzung weiter: reichliche Mengen Schwefelwasserstoff entweichen, ja die Reaction kann von leichten Verpuffungen begleitet sein, welche die Genauigkeit der Analyse leicht beeinträchtigen. Auch lässt sich nicht vermeiden, dass Spuren von Schwefel sublimiren. Die letzten Reste desselben gehen beim starken Glühen als Schwefelwasserstoff fort.

Das oxydirte Schwefelplatin wird in einer im stumpfen Winkel gebogenen schwer schmelzbaren Röhre der Einwirkung des Wasserstoffs unterworfen. Zur Bestimmung des Schwefels auf diese Weise wird der mit Wasserstoff gemengte Schwefelwasserstoff in ammoniakalische Silber-

lösung geleitet, das Schwefelsilber geglüht und aus der Menge Silber die des Schwefels berechnet.

Bestimmung des Sauerstoffs und des Wassers.
Die leichte Abtrennung des Sauerstoffs durch Wasserstoff, auch Kohlenoxyd (s. unten), gestattet eine directe Bestimmung dieses für die Frage der Constitution besonders wichtigen Bestandtheils. Da die durch Wasserstoff (resp. Kohlenoxyd) desoxydirte Substanz sich des freien Sauerstoffs bemächtigt, so muss nur dafür gesorgt werden, dass die Gase sauerstofffrei sind. — Die mit dem oxydirten Schwefelplatin beschickte Röhre, sowie ein mit derselben verbundenes, mit geschmolzenem Chlorcalcium gefülltes Rohr werden mit trockner Kohlensäure gefüllt, dann wird vorsichtig durch alkalische Pyrogallussäurelösung geleiteter und mittelst Schwefelsäure getrockneter Wasserstoff zugeführt; es ist zweckmässig, das austretende Gas in ammoniakalische Silberlösung zu leiten, um die etwaige Bildung von Schwefelwasserstoff zu controliren. Ist die Reaction beendet, so wird durch vorsichtiges Erwärmen das condensirte Wasser im starken Wasserstoffstrom in das Chlorcalciumrohr getrieben, dieses (nach Durchsaugen trockner Luft) gewogen. — Man erhält auf diese Weise das durch die chemische Reaction des Wasserstoffs entstandene Wasser zugleich mit dem chemisch gebundenen.

Die Bestimmung des Sauerstoffs mittelst Wasserstoff kann volumetrisch auf sehr einfache Weise und genügend genau ausgeführt werden, indem man in ein gemessenes Volum überschüssigen Wasserstoffs über Quecksilber eine abgewogene in Papier eingewickelte Menge oxydirten Schwefelplatin (an einem Platindraht befestigt) einführt. Der allzu rapiden Absorption und Erwärmung (welche die Bildung von Schwefelwasserstoff zur Folge haben würde) beugt man durch öfteres Untertauchen in das Quecksilber vor. Aus der eingetretenen Volumverminderung lässt sich die Menge des mit Wasserstoff vereinigten Sauerstoffs berechnen.

Ein anderer Weg zur Bestimmung des Sauerstoffs und

das chem. Verhalten des „oxydirten Schwefelplatin“. 7

des gebundenen Wassers bietet sich dar in der Einwirkung des Kohlenoxyds, welches durch den locker gebundenen Sauerstoff in Kohlensäure übergeführt wird, während das „Constitutionswasser“ frei wird. Das aus ameisensaurem Natron durch Schwefelsäure entwickelte Kohlenoxyd wird, bevor es auf das oxydirte Schwefelplatin einwirkt, durch eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure und durch concentrirte Schwefelsäure geleitet. Die Reaction tritt sofort unter Bildung von Wasser und Kohlensäure ein; ersteres wird in einem kleinen Chlorcalciumrohr, letztere in einem Kaliapparat aufgefangen und gewogen. — Auch volumetrisch lässt sich der Sauerstoff mit Kohlenoxyd bestimmen, in gleicher Weise, wie mit Wasserstoff. Die entstandene Kohlensäure wird durch eine Kalikugel fortgenommen und aus der totalen Volumverminderung die Menge des Sauerstoffs berechnet.

Endlich kann, wie unten (Versuch I, 5) gezeigt wird, das Verhalten der Verbindung beim Erhitzen im Kohlen säurestrom Aufschluss über die Zusammensetzung gewähren.

Zahlreiche, nach diesen Methoden ausgeführte Analysen haben ergeben, dass das oxydirte Schwefelplatin ein je nach Umständen verschieden zusammengesetztes Hydrat des für sich nicht existenzfähigen Platinsulf oxyds, $(PtS)O$, ist. — Entweder bildet sich das normale

Hydrat, $PtS \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$, oder es entsteht aus diesem durch

Zusammentreten zweier Moleküle unter Ausscheidung eines

Mol. Wasser das Hydrat: $PtS \left. \begin{matrix} O \\ OH \end{matrix} \right\} OH$. Die Berechtigung

dieser Formeln ergibt sich aus dem analysirten Material, sowie aus dem chemischen Verhalten der analysirten Produkte. Mit absoluter Sicherheit ist allerdings nur die Existenz der für sich rein dargestellten Verbindung,

$PtS \left. \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right\} O$, erwiesen (s. Versuche I und II).

Versuch I.

Zu diesen Analysen diente eine, 10 Tage lang fortgesetzte, Oxydation des PtS_2 und durch sorgfältiges Auswaschen dargestellte, bei 110° — 115° im Kohlensäurestrom getrocknete Probe.

1) 0,8100 Grm. lieferten beim Glühen 0,2418 Pt = 77,84 pCt.

2) Durch Einführung von 0,0915 Grm. in Wasserstoff wurden absorbiert 8,05 Cc. H, entsprechend 4,025 Cc. O = 0,00575 Grm. = 6,28 pCt. O.

3) Bestimmung des Sauerstoffs und Wassers durch Kohlenoxyd.

0,5294 Grm. gaben mit CO behandelt: 0,0180 Grm. H_2O = 3,40 pCt. und 0,0876 Grm. CO_2 , entsprechend 0,0319 Grm. O = 6,03 pCt. Geglüht hinterliess die Substanz 0,412 Pt = 77,80 pCt.

4) Bestimmung des Schwefels, des Sauerstoffs und des Wassers mittelst Wasserstoffs.

0,4192 Grm. lieferten vorsichtig mit H behandelt 0,0488 Grm. H_2O . Bringt man die bei 3) gefundene Menge chemisch gebundenen Wassers = 3,40 pCt. in Abrechnung, so erhält man 0,02956 Grm. H_2O , welches durch Oxydation des Wasserstoffs entstanden ist und 0,0263 Grm. O = 6,28 pCt. entspricht.

Das aus dem beim Glühen entstandenen H_2S erhaltene Schwefelsilber hinterliess 0,3718 Ag, entsprechend 0,0550 Grm. S = 13,11 pCt.

5) Verhalten der Verbindung beim Erhitzen im Kohlensäurestrom.

Bei 160° ist kaum eine Gewichtsabnahme zu constatiren; wird höher erhitzt, so ist die Bildung von Wasser und schwefliger Säure zu beobachten. Ersteres wurde durch Chlorcalcium aufgefangen, die letztere durch Oxydation mittelst Chlorwassers in Schwefelsäure übergeführt und mit BaCl_2 gefällt.

Angew. 0,5351 Grm.

Gewichtsverlust nach längerem

Erwärmen auf 210° bis 220°	= 0,0543 Grm. = 10,15 pCt.	Differ. = 6,60
Entstandenes Wasser	= 0,0190 Grm. = 3,55 pCt.	pCt. SO_2
Gewicht des BaSO_4	= 0,1279 Grm.	
entsprechend 0,03512 Grm. SO_2	= 6,56 pCt.,	was der berechneten Menge entspricht.

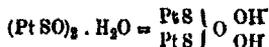
das chem. Verhalten des „oxydirten Schwefelplatin“. 9

Gesamtwichtsverlust nach Erhitzen auf 250° = 0,0870 Grm.
= 16,26 pCt.

Entstandenes Wasser = 0,0210 Grm. = 3,92 pCt.

Beim Glühen hinterblieben 0,4144 Grm. = 77,44 pCt. Pt.

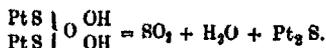
Alle diese unter I, 1 bis 5 aufgeführten Bestimmungen lassen keinen Zweifel aufkommen, dass der untersuchte Körper die Formel



besitzt.

	Berechnet.	Gefunden.			
		1.	2.	3.	4.
Pt ₂	77,60	77,84	—	77,80	—
S ₂	12,58	—	—	—	13,11
O ₂	6,28	—	6,28	6,03	6,28
H ₂ O (chemisch gebunden)	3,53	—	—	3,40	(3,40)
	100,00				

Der Versuch I, 5 liefert die weitere Bestätigung für obige Formel; die Verbindung zerfällt bei 250° vollständig nach folgender Gleichung:



Berechneter Gewichtsverlust (SO₂ + H₂O) = 16,12 pCt.

Gefundener Gewichtsverlust 16,26 "

Gefundenes Wasser = 3,92, berechnet 3,53

Gefundenes Platin = 77,44, „ 77,60

Zu bemerken ist noch, dass bei 210° bis 220° alles Wasser und nur die Hälfte der schwefligen Säure fortzugehen scheint:

Gefunden: 3,55 pCt. H₂O und 6,56 pCt. SO₂

Berechnet: 3,53 „ „ „ 6,80 „ „

Versuch II.

Das Schwefelplatin, welches der Oxydation unterworfen wurde, war ausnahmsweise aus (möglichst neutralem) Platinchlorid dargestellt; die Aufnahme von Sauerstoff erfolgte auffallend schnell. Das ausgewaschene Produkt zeigte sich in hohem Grade unbeständig, indem beim

10 v. Meyer: Ueber die Zusammensetzung und

Trocknen, schon gegen 100°, partielle Zersetzung unter Bildung von SO₂ eintrat. An einzelnen Stellen waren graue Punkte (von metallischem Platin) wahrzunehmen. Diese Partien wurden von den unzersetzten mechanisch getrennt. Letztere sind bei den Bestimmungen 1, 2, 3, erstere bei 4 und 5 angewandt, nachdem beide ausgewaschen und vorsichtig bei 100° getrocknet waren.

Unzersetzte Substanz.

1) 0,8711 Grm. lieferten beim Glühen 0,2858 Grm. Pt. = 76,87 pCt., theor. 77,60.

2) 0,8741 Grm. gaben mit Königswasser oxydirt etc. 0,3382 Grm. BaSO₄ = 0,04644 Grm. S = 12,48 pCt., theor. 12,58.

3) 0,3507 Grm. lieferten mit CO behandelt 0,0685 Grm. CO₂, entsprechend 0,0231 Grm. O = 8,58 pCt., theor. 8,29. (Das Wasser wurde nicht bestimmt.)

Partiell zersetzte Substanz (mit beigemengtem Pt).

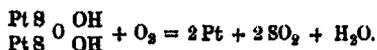
4) 0,9915 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,8895 Grm. Pt = 89,60 pCt.

5) 0,5158 Grm. mit H geglüht: erhaltenes Ag = 0,2110 Grm., entsprechend 0,08128 Grm. S = 6,06 pCt.

Die bei 1, 2 und 3 erhaltenen Werthe stimmen ziemlich gut mit den für die Formel $\text{Pt}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{H}_2 = \left. \begin{matrix} \text{PtS} \\ \text{PtS} \end{matrix} \right\} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ berechneten überein. Die Analysen 4 und 5 zeigen, dass ein Gemenge dieser Verbindung mit Platin vorliegt. Ein solches von 53,5 pCt. Pt enthält

89,60 pCt. Pt (gefunden 89,60) und
5,96 pCt. S (gefunden 6,06).

Der durch die Analysen 4 und 5 illustrierte Zersetzungs-
vorgang besteht also wesentlich in der Aufnahme von
Sauerstoff und der dadurch bewirkten partiellen Ausscheidung
von Schwefel, Sauerstoff und Wasser nach der Gleichung:

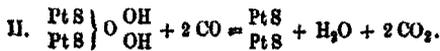
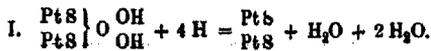


Doch ist zu bemerken, dass bei diesem mit starker

das chem. Verhalten des „oxydirten Schwefelplatin“. 11

Erwärmung verbundenen Vorgänge auch Schwefelsäuredämpfe auftreten.

Mit der für die Verbindung festgestellten Formel $\text{PtS} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{O} \end{matrix}$ ist das Verhalten gegen Wasserstoff und Kohlenoxyd sehr gut in Einklang zu bringen. Beide Gase entziehen den locker gebundenen Sauerstoff; gleichzeitig wird das Wasser frei, welches chemisch gebunden, also nicht als solches in der Verbindung enthalten ist. Die Einwirkung erfolgt im Sinne nachstehender Gleichungen:



Die Beantwortung der Frage, warum das resultierende Platinsulfür $(\text{PtS})_2$ so energisch Sauerstoff anzieht, während das auf gewöhnliche Art dargestellte Sulfür keiner directen Oxydation fähig ist, dürfte jetzt noch unmöglich sein.

Platinsulfoxydhydrat, $\text{PtS} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$.

Die Beweise für die Existenz des normalen Platinsulfoxydhydrats, $\text{PtS} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$, sind nicht so strikt, wie die eben beigebrachten analytischen Belege für die Verbindung $\text{PtS} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{O} \end{matrix}$. Die erstere, $\text{PtS} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$, bildet sich jedenfalls zuerst bei der Oxydation des Schwefelplatin neben Schwefelsäure, erleidet jedoch beim Trocknen an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff leicht eine partielle Zersetzung in schweflige Säure, Schwefelsäure und Platin. Nach dem Auswaschen sind also neben dem Hydrat des Sulfoxyds geringe wechselnde Mengen Platin vorhanden. Die folgenden Versuche (III bis VI) lassen deutlich erkennen, dass solche Gemenge vorliegen, aus deren Zusam-

12 v. Meyer: Ueber die Zusammensetzung und
mensetzung sich mit ziemlicher Sicherheit das Bestehen
der Verbindung $\text{PtS} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ableiten lässt ¹⁾.

Versuch III.

Zu diesem Versuche diente eine durch 16 tägige Oxy-
dation hergestellte Probe (bei 105° getrocknet).

- 1) 0,4082 Grm. lieferten beim Glühen 0,9142 Pt = 76,97 pCt.
- 2) 0,5978 Grm. gaben nach Glühen im H-Strom 0,4603 Grm. Pt = 77,00 pCt. und 0,4542 Ag, entsprechend 0,0073 Grm. S = 11,38 pCt. S.
- 3) 0,6185 Grm. lieferten nach Glühen im H-Strom 0,478 Grm. Pt = 77,10 pCt. und 0,4719 Ag, entsprechend 0,06991 Grm. S = 11,39 pCt. S.

Die Verbindung $\text{PtS} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ enthält 74,95 pCt. Pt, 12,15 pCt. S und 12,90 pCt. (O + H₂O).

Der Schwefel steht also zu der Menge (O + H₂O) im Verhältnis 1 : 1,06. Bei obigem Versuch 2 ist dies Verhältnis 1 : 1,04, bei Vers. 3 1 : 1,01. Ein Gemenge von 91,8 pCt. $\text{PtS} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ und 8,2 pCt. Pt enthält 77,05 pCt. Pt und 11,11 pCt. S (gefunden: durchschnittlich 77,05 pCt. Pt und 11,38 pCt. S).

Versuch IV.

Eine durch 20 tägige Oxydation und sorgfältiges Aus-
waschen hergestellte Probe (bei 105° getrocknet).

- 1) 0,5597 Grm. lieferten beim Glühen 0,4400 Grm. Pt = 78,60 pCt.
- 2) 0,4888 Grm. gaben nach Einwirkung mit H 0,3510 Grm. Ag, entsprechend 0,052 Grm. S = 10,64 pCt.

Verhältniss des S zu (O + H₂O) = 1 : 1,01 (theor. 1,06).

¹⁾ Beiläufig sei erwähnt, dass ich häufig bei Glühbestimmungen von oxydirtem Schwefelplatin (bei 100—105° an der Luft getrocknet) Zahlen gefunden habe, welche dem Gehalt des Hydrats $\text{PtS} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ an Pt nahezu entsprechen. Diese Verbindung enthält 74,95 pCt. Pt, während ich in verschiedenen Proben 75,28, 75,48, 75,56 pCt. fand. In einer Portion, welche 75,20 pCt. Platin enthielt, wurde der Gehalt an Sauerstoff volumetrisch durch Wasserstoff zu 8,80 pCt. (theor. 6,10) bestimmt.

das chem. Verhalten des „oxydirten Schwefelplatin“. 13

Ein Gemenge von 85,5 pCt. $\text{PtS} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ und 14,5 pCt. Pt verlangt 78,60 pCt. Pt. und 10,35 pCt. S.

8) 0,0599 Grm. in H eingeführt bewirkten eine Absorption von 4,8 Co., entsprechend 2,15 Co. O = 0,00307 Grm. = 5,70 pCt., welche Zahl der Hälfte des Schwefelgehalts $\frac{10,64}{2} = 5,32$ nahe kommt.

Versuch V.

Eine zu wiederholten Malen oxydirte und ausgewaschene Probe.

- 1) 0,4572 Grm. lieferten nach dem Glühen 0,8609 Pt = 78,94 pCt.
- 2) 0,8128 Grm. lieferten mit H behandelt 0,0960 Grm. H_2O = 11,40 pCt., nach dem Glühen 0,8115 Grm. Ag, entsprechend 0,08188 Grm. S = 10,02 pCt.

Ein Gemenge von 84,0 pCt. $\text{PtS} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ und 16 pCt. Pt enthält 79,00 pCt. Pt (gefunden 78,94) und 10,16 pCt. S (gefunden 10,02) und soll mit Wasserstoff 11,50 pCt. Wasser (gefunden 11,40) liefern.

Versuch VI.

Eine auf gleiche Weise, wie bei Versuch V, dargestellte Probe.

- 1) 0,5211 Grm. lieferten nach dem Glühen 0,4196 Grm. Pt = 80,52 pCt.
- 2) 0,8882 Grm. gaben nach Einwirkung von H 0,266 Grm. Ag, entsprechend 0,08798 Grm. S = 9,77 pCt.
- 3) 0,5878 Grm. lieferten nach Oxydation mit Königswasser und Ausfällen mit BaCl_2 0,8604 Grm. BaSO_4 , entsprechend 0,0495 Grm. S = 9,32 pCt.

Ein Gemenge von 77,8 pCt. $\text{PtS} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ und 22,2 pCt. Pt enthält 80,5 pCt. (gefunden 80,52) und 9,41 pCt. S (gef. 9,77 und 9,22 im Mittel = 9,49).

Eine Quantität derselben Probe wurde noch einige Zeit dem Einfluss der Luft ausgesetzt und ergab nach dem Auswaschen (im Filtrat war Schwefelsäure reichlich nach-

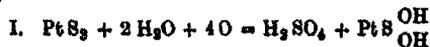
14 v. Meyer: Ueber die Zusammensetzung und zuweisen) 81,3 pCt. Pt und 8,96 pCt. S, welche Zahlen einem Gemenge von 74,7 pCt. $\text{PtS} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ und 25,3 pCt. Pt entsprechen, welches 81,3 pCt. Pt und 9,04 pCt. S enthält.

Die bei den Versuchen III bis VI angewandten Produkte zeigen eine successiv fortgeschrittene Zersetzung an; aus dem festgestellten Verhältniss des Schwefels zu Sauerstoff + Wasser ergibt sich deutlich die Existenz der Verbindung, $\text{PtS} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, des Platinsulfoxyhydrats. Den Gehalt an Sauerstoff, sowie chemisch gebundenem Wasser habe ich leider bei den Versuchen III bis VI zu wenig berücksichtigt, da ich erst bei den später ausgeführten Bestimmungen (welche oben vorangestellt sind) die geeigneten Methoden fand.

Durch die Versuche I und II ist also mit Sicherheit das Bestehen der Verbindung $\text{PtS} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ nachgewiesen, während das normale Hydrat, $\text{PtS} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, nicht mit Bestimmtheit rein, dagegen gemengt mit Platin untersucht ist (s. Versuche III bis VI).

Bildungsweise des oxydirten Schwefelplatin.

Die Entstehung beider Verbindungen ist leicht erklärt durch die Annahme, dass in dem Schwefelplatin, PtS_2 , bei Gegenwart von Wasser und Sauerstoff das eine Atom Schwefel durch Sauerstoff ersetzt und gleichzeitig Wasser chemisch gebunden wird, während das Schwefelatom zu Schwefelsäure (resp. schweflige Säure) oxydirt wird. Folgende Gleichungen erläutern die Bildungsweise beider Hydrate:



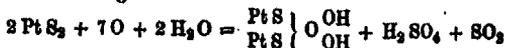
das chem. Verhalten des „oxydirten Schwefelplatin“ 15

Dass das Wasser chemisch gebunden ist, erhellt aus der Thatsache, dass beim Versuche, dasselbe durch vorsichtiges Erhitzen (im Kohlensäurestrom) auszutreiben, der ganze Complex auseinander fällt (s. Vers. I, 5). Das wasserfreie Oxysulfid, (PtS)O, scheint demnach für sich nicht zu existiren.

Der oben angenommene Process, welcher in einer Substitution des einen Schwefelatoms durch Sauerstoff mit gleichzeitiger Oxydation des ersteren besteht, verläuft übrigens nicht ganz glatt nach der Gleichung I. Man findet nämlich in dem Rohprodukt niemals die ganze Menge des ausgeschiedenen Schwefels als Schwefelsäure; jedoch habe ich in mehreren Fällen eine der theoretischen nahe kommende Menge erhalten. Immer wird ein Theil des Schwefels als schweflige Säure eliminirt (wie sich durch Lakmuspapier nachweisen lässt). So erklärt sich auch die Beobachtung, dass die nach der Oxydation eingetretene Gewichtszunahme, sowie der Glühverlust des Produkts in keinem Falle die theoretisch verlangten Werthe erreichen.¹⁾

Der Gedanke liegt nahe, zur Ueberführung des Schwefelplatin in Platinsulfoxydhydrat statt des langsam wirkenden freien Sauerstoffs andere Oxydationsmittel anzuwenden.

1) Bei einem quantitativ durchgeführten Versuche ergab sich, dass sogar mehr als die Hälfte des zu substituierenden Schwefels als schweflige Säure ausgetreten war. Das durch sehr lange fortgesetzte Oxydation des Platinsulfids erhaltene Rohprodukt enthielt 67,65 pCt Pt, 14,70 pCt. S und 17,85 pCt. (O + H₂O); die Menge des in Form von Schwefelsäure vorhandenen Schwefels betrug 4,5 pCt. Die Untersuchung des nach dem sorgfältigen Auswaschen und Trocknen bei 110° (in CO₂) gewonnenen Produkts ergab folgende Zusammensetzung: 79,5 pCt. Pt, 11,18 pCt. S und 9,37 pCt. O + H₂O. Die Oxydation ist schon zu weit vorgeschritten. — Nimmt man an, dass dieselbe wesentlich im Sinne der Gleichung:



erfolgt ist, so müsste das bei 100° getrocknete Produkt 65,1 pCt. Pt, 15,8 pCt. S, davon 5,37 in Form von Schwefelsäure, enthalten; die gefundenen Werthe kommen den berechneten nahe, man muss nur in Erwägung ziehen, dass die Oxydation zu weit vorgeschritten ist.

Die Schwierigkeit in der Wahl der letzteren besteht darin, dass das resultirende „oxydirte Schwefelplatin“ selbst der Einwirkung solcher Agentien nicht widersteht, sondern zersetzt wird. Digerirt man vorsichtig feuchtes (frisch gefälltes und ausgewaschenes) Schwefelplatin mit Chlorwasser, so verschwindet der Geruch des letzteren, und der zurückbleibende Niederschlag zeigt nach dem Auswaschen und Trocknen im Kohlensäurestrom deutlich die Reaction von „oxydirtem Schwefelplatin“: durch Ueberleiten von Wasserstoff wird unter Wärmeentwicklung Wasser und Schwefelwasserstoff gebildet. Rein konnte jedoch auf diese Weise die Verbindung nicht erhalten werden; sie ist stets mit unzersetztem Schwefelplatin gemengt. — Aehnlich wie Chlor, nur langsamer, wirkt Jod (in Jodkalium gelöst) auf Schwefelplatin ein.

Die Leichtigkeit, mit welcher das eine Schwefelatom des Platinsulfids durch Sauerstoff ersetzt werden kann, zeigt klar die verschiedene Function der beiden Schwefelatome. Eben so wenig fest, wie in der Verbindung PtS_2 , das eine Schwefelatom, ja noch lockerer, ist in dem entstehenden Platinsulfoxyd, von welchem allerdings nur Hydrate existiren, das Sauerstoffatom gebunden. Dasselbe befindet sich, so zu sagen, in einem activen Zustande. In Folge dessen ist das „oxydirte Schwefelplatin“ mit charakteristischen oxydirenden Eigenschaften begabt, und zwar gilt dies von beiden Hydraten, deren Bestehen oben (Vers. I bis VI) nachgewiesen ist, in gleichem Maasse.

Das chemische Verhalten derselben, von welchen oben einige Einzelheiten, so die Einwirkung des Wasserstoffs und Kohlenoxyds besprochen sind, ist besonderer Aufmerksamkeit werth. Die sonderbare Angabe Doebereiner's (vergl. S. 2) ist von mir als falsch erkannt worden; die Wirkung des oxydirten Schwefelplatins auf Kohlenoxyd besteht in einer glatten Oxydation des letzteren zu Kohlensäure (vergl. S. 7). Doebereiner hatte beobachtet, dass durch Einführung des oxydirten Schwefelplatins in Kohlenoxyd dessen Volumen auf die Hälfte vermindert wurde. Ich habe mich überzeugt, dass

das chem. Verhalten des „oxydirten Schwefelplatin“. 17

die eintretende Abnahme des Volumens proportional der angewandten Menge des oxydirten Schwefelplatin ist, welches einen Theil der entstandenen Kohlensäure absorbiert (die Volumverminderung schwankte zwischen $\frac{1}{80}$ und $\frac{1}{6}$ des angewandten Kohlenoxyds). Führt man das durch Kohlenoxyd seines Sauerstoffs beraubte Produkt $(PtS)_2$ (P) in ein abgemessenes Volum Luft über, so wird Sauerstoff unter Erwärmung aufgenommen, die absorbierte Kohlensäure zum Theil wieder abgegeben. Jedoch ist die Menge des gebundenen Sauerstoffs erheblich geringer, als die von dem ursprünglichen Produkte abgegebene, wie folgende Versuche zeigen, bei welchen ein Ueberschuss von oxydirtem Schwefelplatin angewandt wurde.

1) Angew. 71,5 Vol. CO, zu deren Oxydation 85,75 Vol. O erforderlich werden. Das unter Quecksilber in Luft übergeführte $(PtS)_2$ absorbierte 18,00 Vol. O, also ziemlich genau die Hälfte der in der ursprünglichen Verbindung vorhandenen Menge.

2) Das angew. CO = 87,8 Vol. beansprucht zur Oxydation 48,8 Vol. O; die Menge des von dem $(PtS)_2$ aufgenommenen betrug 19,6 Vol., also etwas weniger als die Hälfte, 21,9 Vol.

Ob etwa, wie man aus obigen Zahlen folgern könnte, eine Verbindung $\left\{ \begin{array}{l} PtS \\ PtS \end{array} \right\} O$ entsteht, lasse ich vorläufig dahin gestellt sein.

Der qualitative Effect bei Einwirkung von Wasserstoff, sowie Kohlenoxyd auf oxydirtes Schwefelplatin ist von gleicher Art, indem letzteres seinen locker gebundenen Sauerstoff an diese Gase unter Oxydation derselben abgibt.

Von Interesse ist die Frage nach dem quantitativen Effect, nach der Grösse der Affinität des chemisch gebundenen Sauerstoffs zu Wasserstoff und Kohlenoxyd. Diese Frage lässt sich beantworten, wenn beide Gase (H und CO) gleichzeitig der Wirkung des oxydirenden Agens ausgesetzt werden. Ich theile nachstehend zwei Versuche im Auszug mit; die Einführung des oxydirten Schwefelplatin wurde in derselben Art bewerkstelligt, wie bei meinen früheren Versuchen über die Einwirkung von Platinoxydul und -oxyd (siehe dies Journ. [2] 14, 129 ff.) geschehen ist.

Versuch VII.

Angew. Vol. CO = 43,65 im Verhältnisse $\frac{100}{82,3}$
 " " H = 30,20

Das nach kurzer unvollständiger Einwirkung des oxydirten Schwefelplatin und Entfernung der Kohlensäure rückständige Gas wurde analysirt; es ergab sich, dass

8,80 Vol. CO und } nahezu im Verhältnisse 1:1
 9,09 Vol. H

oxydirt waren. Setzt man die Affinität des Wasserstoffs = 1, so ist die des Kohlenoxyds = 0,623.

Versuch VIII.

Angew. Vol. CO = 21,84 $\frac{100}{165,7}$
 " " H = 35,88

Die Analyse des nach kurzer Einwirkung des oxyd. Schwefelplatin und nach Absorption der CO₂ rückständigen Gases ergab, dass

8,87 Vol. CO und } fast genau im Verhältniss 1:2
 7,60 Vol. H

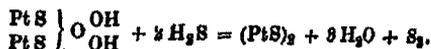
oxydirt waren. Der Affinitätscoefficient wird zu 0,829 berechnet (Affinität des H = 1).

Das Resultat beider Versuche ist insofern interessant, als sich gezeigt hat, dass der Sauerstoff auch in seiner quantitativen Wirkung auf CO und H dem im Platin-oxydul gebundenen sehr nahe steht (s. meine Abhandlung dies Journ. [2] 14, 124, Versuche 1a, 1b und 2a). Diese Thatsachen können vielleicht in einer späteren Affinitätslehre verwerthet werden.

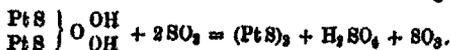
Einwirkung des oxydirten Schwefelplatin auf Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Salzsäure, Stickoxyd u. a.

Leitet man Schwefelwasserstoffgas über oxydirtes Schwefelplatin, so wird unter starker Erwärmung reichlich Wasser gebildet, gleichzeitig Schwefel abgeschieden, wohl nach der Gleichung:

das chem. Verhalten des „oxydirten Schwefelplatin“. 19

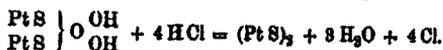


Durch Einwirkung von Schwefligsäure-Gas, SO_2 , werden unter Wärmeentwicklung grosse Mengen Schwefelsäure gebildet, wahrscheinlich nach der Gleichung:



Beim Ueberleiten von Salzsäuregas ist deutliche Erwärmung nebst geringer Wasserbildung wahrzunehmen; wird die Reaction durch Wärme unterstützt, so entsteht reichlicher Wasser, und im wässrigen Auszug des Produkts befindet sich viel Schwefelsäure, auch ist Salzsäure deutlich, wenn auch in geringer Menge, nachzuweisen.

Wahrscheinlich wird zunächst Chlor gebildet:



Das Chlor wirkt bei Gegenwart des Wassers sofort oxydirend; ein Theil des Schwefels wird als Schwefelsäure abgespalten, während die regenerirte Salzsäure grösstentheils entweicht. —

In der That wirkt Chlor, wie ein directer Versuch zeigt, leicht auf die Verbindung unter Bildung von Schwefelsäure und Salzsäure ein; beim Digeriren des oxydirten Schwefelplatin mit Chlorwasser verschwindet der Geruch; eine dunkelbraune Lösung resultirt, welche Schwefel- und Salzsäure enthält (das Platin ist zum Theil als schwefelsaures Platinoxid in Lösung). — Die Einwirkung von Jod (in Jodkalium gelöst) ist eine sehr träge, aber analoge.

Concentrirte wässrige Salzsäure wirkt sehr langsam ein, ohne dass Chlor auftritt; nach längerem Erwärmen erhält man eine schwach gelb gefärbte Lösung, in welcher Schwefelsäure in geringer Menge nachweisbar ist.

In hohem Grade auffallend ist das Verhalten von Stickoxyd, NO , zu oxydирtem Schwefelplatin; beim Ueberleiten des Gases über dasselbe ist keine Veränderung wahrnehmbar; man sollte erwarten, dass der so locker gebundene Sauerstoff des oxydirten Schwefelplatin sofort

das Stickoxyd in Untersalpetersäure überführen würde; jedoch bleibt dasselbe unverändert.

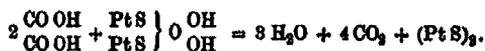
Auf Stickoxydul, N_2O , ist das oxydirte Schwefelplatin ebenfalls ohne Wirkung.

Ammoniakgas wird von oxydrirem Schwefelplatin rapid und unter starker Wärmeentwicklung absorbirt; gleichzeitig bilden sich reichliche Mengen Wasser. Wahrscheinlich wird das Ammoniak partiell zu salpetriger resp. Salpetersäure oxydirt, welche sich mit dem übrigen Ammoniak vereinigt. Eine Oxydation des Ammoniaks zu Wasser und Stickstoff findet nicht statt, da die Absorption eine vollständige ist (bei Einführung von etwa 0,15 Grm. in 35 Cc. NH_3 blieb kein Gasrückstand).

Im Allgemeinen hat sich gezeigt, dass freie Gase wohl in Folge einer durch Oberflächenwirkung hervorgerufenen Condensation weit lebhafter auf das oxydirte Schwefelplatin einwirken, als Flüssigkeiten oder in diesen gelöste Gase. So wird wässrige schweflige Säure nur sehr langsam oxydirt. Versuche, die Menge des auf SO_2 übertragbaren Sauerstoffs durch Einleiten von schwefliger Säure in heisses Wasser, in welchem eine abgewogene Menge oxydirten Schwefelplatins suspendirt ist, und durch Ermittlung der entstandenen Schwefelsäure zu bestimmen, ergaben kein genügendes Resultat.

Nascirender Wasserstoff, aus Zink und verdünnter Salzsäure entwickelt, wirkt auf oxydirtes Schwefelplatin sehr langsam unter Bildung von H_2S ein; ob der Sauerstoff desselben zuvor als Wasser abgespalten wird, habe ich nicht ermittelt.

Oxalsäure in wässriger Lösung wird in der Wärme sowohl für sich, als bei Gegenwart von Schwefelsäure allmählich oxydirt nach der Gleichung:



Die vollständige Ablösung des Sauerstoffs im Sinne obiger Gleichung gelingt sehr schwierig; nur in einem Falle habe ich Zahlen erhalten, welche den theoretisch

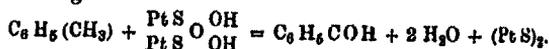
das chem. Verhalten des „oxydirten Schwefelplatin“. 21

verlangten sehr nahe kommen. (Bei diesen Versuchen wurde ein überschüssiges Volum Normaloxalsäure mit einer abgewogenen Menge oxydirten Schwefelplatin gekocht, dann abfiltrirt und die nicht angegriffene Oxalsäure durch Titiren bestimmt.)

Eisenoxydsalze werden beim Erhitzen mit oxydirtem Schwefelplatin langsam in Oxydsalze übergeführt, Blutlaugensalz in Ferridcyankalium.

Alkohol wird unter Erwärmung oxydirt zu Aldehyd und Essigsäure, welche mit dem überschüssigen Alkohol Essigäther bildet; beim stärkeren Erhitzen tritt Geruch nach Schwefeläthyl etc. auf. — Methylalkohol erwärmt sich stark, wenn er mit oxydirtem Schwefelplatin in Berührung kommt, und wird zu Formaldehyd oxydirt, dessen stechender Geruch wahrzunehmen ist.

Toluol wird durch Erwärmen mit oxydirtem Schwefelplatin¹⁾ partiell in Benzaldehyd übergeführt, nach der Gleichung:



Der Geruch nach Bittermandelöl, sowie die Bildung zahlreicher Benzoësäurekrystalle nach längerem Stehen an der Luft, sind Beweis dafür, dass die obige Reaction eingetreten ist.

Während durch obige Versuche das oxydirte Schwefelplatin als eigenthümliches Oxydationsmittel gekennzeichnet ist, kann dasselbe auch reducirend wirken. Eine Lösung von übermangansaurem Kali wird durch dasselbe unter Bildung von Mangansuperoxyd und Schwefelsäure reducirt. Auch freier Sauerstoff wirkt ja, wie S. 4 hervorgehoben ist, auf dasselbe in der Wärme unter Bildung von schwefeliger und Schwefelsäure ein.

Durch die vorstehenden Versuche I bis VI ist die Zusammensetzung des sogenannten oxydirten Schwefel-

¹⁾ Gleichzeitig tritt schweflige Säure in Folge der Zersetzung eines Theiles des oxydirten Schwefelplatin auf.

22 v. Meyer: Zusammensetzung d. oxyd. Schwefelplatins.

platins festgestellt worden; dasselbe ist kein Gemenge von Platin und Schwefelplatin, wie bisher angenommen wurde. Je nach Umständen entsteht durch Oxydation des Schwefelplatins das normal zusammengesetzte

Hydrat, $(\text{PtS}) \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$, oder durch Wasserverlust aus diesem

das Hydrat $\begin{matrix} \text{PtS} \\ \text{PtS} \end{matrix} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$; beide Hydrate sind also bestimmte

chemische Verbindungen, Abkömmlinge¹⁾ des für sich nicht existirenden (s. Versuch I, 5) Platinoxysulfids oder richtiger Platinsulfoxyds, $(\text{PtS})\text{O}$.

Mit der Feststellung der Zusammensetzung ist auch die Bildung des „oxydirten Schwefelplatins“ aus Platinsulfid aufgeklärt (s. S. 14).

Beide Hydrate sind in Folge der Leichtigkeit, womit sie den Sauerstoff abgeben, charakteristische Oxydationsmittel, namentlich oxydirbaren Gasen (H , CO , SO_2 etc.) gegenüber (vergl. S. 18 bis S. 20).

Oxysulfide oder Hydrate derselben von Metallen sind bisher noch nicht mit Sicherheit dargestellt; denn die sogenannten Oxysulfide des Zinks ($\text{ZnO} \cdot \text{ZnS}$), des Kupfers ($\text{CuO} \cdot \text{CuS}$) und anderer Metalle können nur als Doppelverbindungen aufgefasst werden. Die einzigen Metalle, welche, analog dem Platin, wahrscheinlich ähnliche Oxysulfide bilden, sind Ruthenium und Osmium²⁾; jedoch sind die Angaben darüber sehr unvollkommen. Somit sind die Hydrate des Platinsulfoxyds als Repräsentanten einer Klasse von eigenthümlichen Metallverbindungen zu betrachten.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, November 1876.

¹⁾ Eine gewisse Analogie derselben mit den Superoxyden (z. B. MnO_2 , BaO_2 etc.) resp. deren Hydraten ist nicht zu verkennen; wie in diesen das eine Atom Sauerstoff leicht abzulösen ist, so auch und noch leichter ist dies bei den Platinsulfoxydhydraten der Fall.

²⁾ Ich bin jetzt mit Untersuchung der bez. Osmiumverbindungen beschäftigt.



Ueber Sulfurylchlorid und sein Verhalten gegen Alkohole;

von

Dr. Paul Behrend.

Der Nachweis zahlreicher und interessanter Analogien zwischen Carbonderivaten einerseits und Sulfonderivaten andererseits regte schon wiederholt vergleichende Untersuchungen über die Frage an, in wie weit das Radikal „Carbonyl“ CO dem „Sulfuryl“ SO_2 beziehentlich deren Verbindungen zu parallelisiren sei. Während leichte und ergiebige Darstellungsmethoden von Carbonylchlorid CO Cl_2 und Chlorkohlensäureäther $\text{CO} \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{matrix}$ die mannigfaltigsten Synthesen einfacher und complicirt zusammengesetzter Carbonylverbindungen ermöglichten, liess sich der Vergleich mit analog durch Synthese gewonnenen Sulfurylverbindungen in vielen Fällen deshalb nicht erreichen, weil es bis heute noch immer an einer praktischen Darstellungsmethode des dem Carbonylchlorid CO Cl_2 analogen Sulfurylchlorid $\text{SO}_2 \text{Cl}_2$ fehlt; denn alle bis jetzt angegebenen Methoden stellen entweder der Ausführung grosse Schwierigkeiten entgegen, oder sie liefern eine geringe Ausbeute oder unreine Produkte.

Das Sulfurylchlorid wurde zuerst von Regnault¹⁾ im Jahre 1838 analog dem Chlorkohlenoxyd durch Synthese dargestellt. Regnault leitete trockenes Aethylen und schweflige Säure zu Chlorgas, doch gelang es ihm nicht, das Sulfurylchlorid von dem sich ebenfalls bildenden Aethylenchlorid zu trennen. Eine direkte Vereinigung von Chlor und schwefliger Säure erzielte er erst im folgenden Jahre²⁾ bei stärkstem Sommersonnenlicht.

¹⁾ Ann. ch. phys. 69, 170. — Dies Journ. 18, 198. — Jahresbericht 19, 198.

²⁾ Ann. ch. phys. 71, 445. — Dies Journ. 19, 243.

Später hat Carius¹⁾ in seiner Abhandlung über die Chloride des Schwefels angegeben, dass Sulfurylchlorid neben Phosphoroxychlorid bei der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf schwefelsaure Salze entsteht.²⁾ Kämmerer und Carius³⁾ zeigten, dass ebenfalls Sulfurylchlorid als Zeretzungsprodukt auftritt, wenn das Chlorid der Benzoylchloroschwefelsäure $\text{SO}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$ mit Fünffach-Chlorphosphor im zugeschmolzenen Rohre auf höhere Temperaturen gebracht wird.

In neuerer Zeit hat Gustavson⁴⁾ das Sulfurylchlorid erhalten, indem er ein Aeq. Chlorbor und zwei Aeq. Schwefelsäureanhydrid im Einschmelzrohre erhitze, eine Methode, die sich zur Darstellung grösserer Quantitäten gewiss sehr wenig eignet.

Die Angabe von Melsens⁵⁾, wonach sich Chlor und schweflige Säure nicht nur im direkten Sonnenlichte, sondern auch bei Gegenwart gewisser Substanzen, wie Eisessig und glühende Holzkohle, zu Sulfurylchlorid vereinigen, hat wohl mehr ein theoretisches, als ein praktisches Interesse, da beim Arbeiten mit glühender Kohle doch nur eine sehr geringe Ausbeute erzielt wird, bei Anwendung des Eisessigs sich aber stets gechlorte Substitutionsprodukte der Essigsäure bilden, die sich dann, ebenso wie die Essigsäure selbst, nur schwer durch Fraktioniren von dem Sulfurylchlorid trennen lassen.

Man sieht, dass alle diese Darstellungsmethoden nicht gestatten, das Sulfurylchlorid behufe eingehender Untersuchung in grösseren Mengen zu beschaffen. Mein Bestreben ging deshalb darauf hinaus, eine ergiebige und bequeme Darstellungsweise dieses Körpers aufzufinden. Durch die Güte des Herrn Dr. Keil, welcher mich auf

1) Ann. Chem. Pharm. 106, 807.

2) Graham-Otto's Lehrbuch II. 1, 787. 4. Aufl.

3) Ann. Chem. Pharm. 181, 168.

4) Ber. Berl. chem. Ges. 1878, S. 9.

5) Mémoires couronnés et autres mémoires de l'académie royale de Belgique 1873. Comptes rendus. 76.

eine kurz angegebene Beobachtung von Williamson¹⁾ aufmerksam machte, ist mir dieses gelungen.

Williamson sagt, es sei auf den Siedepunkt des Sulfuryloxychlorides $\text{SO}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{Cl}$ kein Werth zu legen, da sich dieser Körper bei wiederholter Destillation stets in Schwefelsäurehydrat und Sulfurylochlorid zerlege. Ich kann nun freilich diese Beobachtung nicht ohne weiteres bestätigen, denn bei den grossen Mengen Sulfuryloxychlorid, welche ich destillirte, habe ich stets gefunden, dass dieser Körper einen sehr constanten Siedepunkt (153°) hat. Auch gelang es mir nicht, eine Zersetzung wahrzunehmen, als ich Sulfuryloxychlorid einen Tag lang in einer mit Rückflusskühler versehenen Retorte zum Sieden erhitzte, oder die Dämpfe dieses Körpers durch ein mit Bimsteinstücken gefülltes und zur schwachen Rothgluth erhitztes Glasrohr gehen liess; wohl aber geht die Zersetzung leicht vor sich, wenn man Sulfuryloxychlorid im zugeschmolzenen Rohre auf höhere Temperaturen bringt.

Die Methode, nach welcher ich alles zu den nachstehenden Versuchen angewandte Sulfurylochlorid dargestellt habe, ist folgende:

Reines Sulphuryloxychlorid, welches man leicht durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Schwefelsäureanhydrid erhält, wird in Röhren eingeschmolzen und einen Tag lang im Paraffinbade auf $200\text{--}210^\circ$ erhitzt. Der Röhreninhalt, der zu Anfang wasserhell oder durch die geringste Verunreinigung leicht bräunlich war, zeigt nach dem Erkalten eine grüngelbe Färbung. Man trennt jetzt die Flüssigkeit durch Destillation in zwei Theile und destillirt die bis 110° übergegangene Fraktion nochmals aus dem Wasserbade ab. Es geht hierbei, ungefähr bei 70° , fast reines Sulfurylochlorid über. Um es aber von immer noch anhaftenden kleinen Mengen von Sulfuryloxychlorid und Schwefelsäureanhydrid zu befreien, giesst man alles aus dem Wasserbade Uebergegangene in einen mit Eisstückchen gefüllten Scheidetrichter. Das Eiswasser zersetzt das Sul-

¹⁾ Dies Journ. 78, 78.

furyloxychlorid sowie das Schwefelsäureanhydrid momentan, während Sulfurylchlorid kaum davon angegriffen wird und, nur etwas getrübt, als schwere Oelschicht zu Boden sinkt. Man trocknet nun vermittelst Chlorcalcium oder noch besser, da Chlorcalcium nicht ganz ohne Einwirkung auf Sulfurylchlorid ist, im Exsiccator über Phosphorsäureanhydrid, und destillirt dann noch einmal aus dem Wasserbade. Die ersten Tropfen sind gewöhnlich noch durch schweflige Säure und Chlor verunreinigt und daher grün gefärbt, der ganze Rest geht aber constant bei 70° als eine leichtflüssige, wasserhelle, an der Luft schwach rauchende, äusserst stechend riechende Substanz über.

Die Analyse bestätigte die Reinheit des Produktes.

Chlor- und Schwefelbestimmungen wurden nach den Carius'schen Methoden im Einschmelzrohre vorgenommen und gaben folgende Resultate:

I. 0,485 Grm. Substanz lieferten 0,9200 Grm. AgCl oder 0,2276 Grm. Cl, d. i. 52,32% Cl

II. a) 0,568 Grm. Substanz gaben 0,975 Grm. BaSO₄ oder 0,1839 Grm. S, d. i. 23,78% S.

b) 0,7255 Grm. Substanz gaben 1,2607 Grm. BaSO₄ oder 0,1730 Grm. S, d. i. 23,86% S.

Die Formel SO₂Cl₂ verlangt 52,59% Cl und 23,70% S.

Um völlig sicher zu sein, dass ich wirklich einen Körper von der Formel SO₂Cl₂ in Händen hatte, bestimmte ich auch die Dampfdichte nach der Dumas'schen Methode:

Gewicht des Ballons + Luft bei 14° und 748,5 Mm. Druck (corrig. 33,8185 Grm.). Gewicht des Ballons + Dampf bei 108° und 748,5 Mm. Druck: 37,8440 Grm.

Capacität des Ballons: 332,78 Cc.

Rückständige Luft: 3,12 Cc.

Aus diesen Zahlen ergibt sich eine Dampfdichte von 4,751. Die berechnete Dampfdichte ist 4,677.

Erhitzen des Ballons im Wasserbade ist wegen der grossen Begierde, womit Sulfurylchlorid Feuchtigkeit anzieht, zu vermeiden. Im Wasserbade vorgenommene Bestimmungen gaben daher stets zu hohe Zahlen.

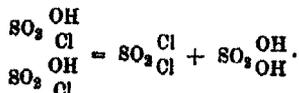
Eine genaue Bestimmung des Siedepunktes ergab $70,5^{\circ}$.

und sein Verhalten gegen Alkohole. 27

Das specifische Gewicht des Körpers bestimmte ich zu 1,661 bei 21°.

Der über 110° übergehende Theil des Röhreninhaltes enthält nur noch unzersetztes Sulfuryloxychlorid und Schwefelsäurehydrat, welche beiden Körper leicht durch fractionirte Destillation von einander zu trennen sind.

Der Zersetzungsprozess verläuft demnach einfach nach folgender Gleichung:

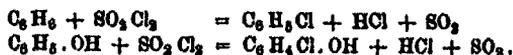


Die Ausbeute des auf diese einfache Weise dargestellten Sulfurylochlorides ist recht ergiebig. Aus circa 2 Kilogramm Sulfuryloxychlorid, die in 12 Röhren erhitzt waren, erhielt ich über 400 Grm. chemisch reines Sulfurylochlorid, ungefähr 40% der berechneten Ausbeute

Ueber die Reaktionen des Sulfurylochlorides liegen bis heute nur sehr vereinzelte Beobachtungen vor. Sicher bekannt ist eigentlich nur, dass dieser Körper mit Wasser sich allmählich in Schwefelsäure und Salzsäure zersetzt nach der Gleichung



Regnault¹⁾ hat das Sulfurylochlorid auf Ammoniak wirken lassen, um die dem Harnstoff entsprechende Verbindung, das Sulfamid zu erhalten. Doch gelang es ihm nicht, diesen Körper zu isoliren. Später hat Dubois²⁾ noch gezeigt, dass das Sulfurylochlorid sich bei der Einwirkung auf Benzol und Phenol in seine Bestandtheile, Chlor und schweflige Säure spaltet und als Endprodukt Monochlorbenzol resp. Monochlorphenol liefert:



¹⁾ Dies Journ. 18, 83.

²⁾ Zeitschrift für Chemie 1866 S. 705.

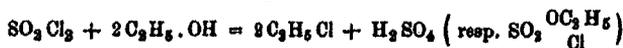
Ich habe die Einwirkung des Sulfurylchlorids auf Alkohole zum Gegenstande eines eingehenderen Studiums gemacht und bin zu dem Resultate gekommen, dass sich das Sulfurylchlorid in dieser Beziehung dem Carbonylchlorid vollkommen analog verhält.

Die Reaktionen verlaufen in zwei Phasen. Zuerst tritt nur ein Chloratom des Sulfurylchlorides in Reaktion, indem der Körper von der allgemeinen Formel $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{OX} \\ \text{Cl} \end{matrix}$ (X bedeutet das jeweilige organische Radikal) gebildet werden. Diese Körper sind aber wiederum der Zersetzung durch Alkohole fähig, es wird auch das zweite Chloratom substituiert, und man gelangt somit in der zweiten Phase der Reaktion zu den neutralen Schwefelsäureäthern.

Ich werde zuerst die gechlorten Produkte abhandeln, und dann zu der Beschreibung der weiteren Zersetzung dieser Körper durch Alkohole übergehen.

I. Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Aethylalkohol.

Nur zwei kurze Angaben, von Regnault¹⁾ und Dubois²⁾ habe ich über diese Einwirkung finden können. Regnault sagt, dass jeder Tropfen Sulfurylchlorid mit Weingeist heftig reagirt und einen Geruch nach Chloräthyl verbreitet, die resultirende Flüssigkeit enthalte viel Aethylschwefelsäure. Dubois erklärt diese Reaktion durch folgende Gleichung:



ohne jedoch die Richtigkeit derselben durch Analysen oder andere Versuche darzuthun. Richtig ist von diesen beiden Bemerkungen die, dass unter Umständen allerdings Chloräthyl auftreten kann; das Hauptprodukt der Reaction ist aber der dem Chlorkohlensäureäther entsprechende

¹⁾ Dies Journ. 19, 93.

²⁾ Zeitschrift für Chemie 1866 S. 705.

Körper SO_2 $\begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{matrix}$, was übrigens auch Williamson¹⁾ schon vermuthet hat.

Die nächst folgenden Versuche sind in der Absicht an- gestellt, zu ermitteln, ob bei Einwirkung des Sulfuryl- chlorids auf Alkohole gleich beide Chloratome desselben oder zunächst eins in Reaction treten. Das Verhalten des dem Sulfurylchlorid analogen Carbonylchlorids liess ver- muthen, dass nur eins der beiden Chloratome substituirt wird. Das Experiment hat diese Vermuthung bestätigt.

Zu einer abgewogenen Menge (etwa 50 Grm.) reinen Sulfurylchlorides liess ich vermittelst eines mit Hahn ver- sehenen Trichters langsam die äquivalente Menge Alkohol zutropfen. Die Reaction ist äusserst heftig. Man thut daher gut, den Kolben, in welchem sich das Sulfurylchlorid befindet, in eine Kältemischung zu setzen. Die bei jedem Tropfen in reichlichen Strömen sich entwickelnde Salzsäure leitet man in einen gut ziehenden Dampfzug oder ins Freie. Ist aller Alkohol zugetropft, so braucht man nur (etwa durch Eintauchen des Apparates in warmes Wasser) gelinde zu erwärmen, bis keine Salzsäure mehr entweicht, und die Reaction ist zu Ende geführt. Das Produkt, eine gelbliche, schwere, ölige Flüssigkeit besitzt den senförlartigen, die Augen in hohem Grade zu Thränen reizenden Geruch, welcher dem Chlorid des Aetherschwe- felsäurechlorids eigen ist. Um das Produkt zu reinigen, wurde es nach und nach in Eiswasser eingetragen, in wel- chem das Aetherschwefelsäurechlorid als schwere Oelschicht zu Boden sinkt, während überschüssiger Alkohol und noch vorhandene Salzsäure vom Wasser aufgenommen werden. Etwaigen Ueberschuss von Sulfurylchlorid, welcher mög- lichst zu vermeiden ist, kann man durch vorsichtiges Er- wärmen auf 80—90° aus der Flüssigkeit entfernen. Man schüttelt noch 2—3 mal mit Eiswasser und trocknet über Phosphorsäureanhydrid oder noch besser über Kalihydrat, um die letzten Spuren von Chlorwasserstoff fortzunehmen.

¹⁾ Dies Journ. 78, 78.

So behandelt stellt das Aetherschwefelsäurechlorid eine wasserhelle, das Licht ziemlich stark brechende Flüssigkeit dar, die sich zur Analyse als genügend rein erwies. Dieselbe gab folgende Resultate:

0,4220 Grm. Substanz lieferten mit chromsaurem Blei verbrannt:

0,3315 Grm. CO_2 entsprechend 0,0718 Grm. oder 16,89% C.

0,1480 Grm. H_2O entsprechend 0,0159 Grm. oder 8,76% H.

Die Chlor- und Schwefelbestimmung wurden nach den Carius'schen Methoden im Einschmelzrohr vorgenommen.

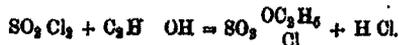
0,4670 Grm. Substanz lieferten 0,4646 Grm. Ag Cl entsprechend 0,1148 Grm. oder 24,61% Cl.

0,6650 Grm. Substanz lieferten 1,0685 Grm. Ba SO_4 entsprechend 0,1467 Grm. oder 22,06% S.

Die Formel $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{matrix}$ verlangt:

		Berechnet	Gefunden
S	32	22,14	22,06
O_2	48	33,22	—
C_2	24	16,61	16,89
H_5	5	3,46	3,76
Cl	35,5	24,57	24,61
		144,5	100,00

Die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Aethylalkohol geht demnach im Sinne der folgenden Gleichung vor sich:



Das Aethylschwefelsäurechlorid wurde zuerst von Kuhlmann¹⁾ im Jahre 1840 durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Chloraethyl dargestellt. Th. von Purgold²⁾ bezeichnete es später als Chlorschwefelsäureäther und studirte seine Eigenschaften näher. Einen Körper von gleicher procentischer Zusammensetzung erhielt auch Max Müller³⁾, indem er Aethylen in Sulfuryloxychlorid leitete, doch hat der von ihm beschriebene

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 33, 106.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 149, 124. — Ber. Berl. chem. Ges. 1873, S. 502.

³⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 1873, S. 229.

Körper so wesentlich andere Eigenschaften, dass die Vermuthung, es liege eine isomere Verbindung vor, wohl berechtigt erscheinen dürfte.

Wesentlich anders gestaltet sich der Prozess, wenn man umgekehrt das Sulfurylchlorid zum Alkohol tropfen lässt, wenn also dem Sulfurylchlorid stets ein Ueberschuss von Alkohol dargeboten wird. Der überschüssige Alkohol wirkt sowohl auf das Aethylschwefelsäurechlorid als auch auf die entstehende Salzsäure ein. Mit ersterem bildet er, wie aus den weiter unten angeführten Versuchen ersichtlich ist, neutralen Schwefelsäureäther, mit der Salzsäure Chloräthyl, welches entweicht. In geeigneten, stark abgekühlten Gefässen konnte letzteres zu einer wasserhellen, leicht beweglichen Flüssigkeit condensirt werden. Es wurde an seinem charakteristischen Geruch und Geschmack sowie an der intensiv grün geränderten Flamme des entzündeten Dampfes erkannt.

Verhalten des Aethylschwefelsäurechlorides gegen Wasser.

Wie schon oben erwähnt, kann man das Aethylschwefelsäurechlorid mit Eiswasser behandeln, ohne dass eine erhebliche Zersetzung erfolgt. Schüttelt man es jedoch längere Zeit mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur, so löst sich allmählich Alles zu einer stark sauer reagirenden Flüssigkeit auf. Dieselbe wurde mit kohlensaurem Kali genau neutralisirt, zur Trockne eingedampft und mit absolutem Alkohol ausgezogen. Das aus der alkoholischen Lösung in schönen Blättchen krystallisirende Salz erwies sich bei der Analyse als aethylschwefelsaures Kali.

0,3095 Grm. Substanz gaben mit Schwefelsäure eingedampft
 0,1685 Grm. K_2SO_4 entsprechend 23,71 % K. Die Formel $SO_2 \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OK \end{matrix}$
 verlangt 23,83 % K.

Der in Alkohol unlösliche Theil bestand wesentlich aus Chlorkalium mit geringen Beimengungen von schwefelsaurem Kali, dessen Entstehen leicht durch theilweise Zersetzung der Aethylschwefelsäure erklärt wird.

Der Körper zersetzt sich also mit Wasser nach der Gleichung:



Diese Reaktion bestimmte mich hauptsächlich, den Körper als Aethylschwefelsäurechlorid zu bezeichnen.

II. Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Methylalkohol.

Methylalkohol wirkt unter denselben Erscheinungen, wie Aethylalkohol, auf Sulfurylchlorid ein, nur ist die Reaction noch bei weitem heftiger. Lässt man den Alkohol zu rasch zum Sulfurylchlorid zufließen, und sorgt man nicht für starke Abkühlung, so kann es vorkommen, dass die ganze Flüssigkeit mit explosionsartiger Heftigkeit aus dem Gefässe geschleudert wird; bei Anwendung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln geht aber die Reaction ziemlich ruhig vor sich.

Man behandelt das Produkt in ganz gleicher Weise wie das Aethylschwefelsäurechlorid, wobei zu bemerken ist, dass man den Körper nur mit ganz kaltem Wasser und mit diesem auch nur möglichst kurze Zeit in Berührung bringen darf, weil er sich leicht damit zersetzt. Gewaschen und getrocknet stellt er eine wasserhelle Flüssigkeit dar, die in ihren physikalischen Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit dem Aethylschwefelsäurechlorid zeigt, von welchem letzteren sie sich nur durch noch intensiveren Geruch und grössere Beweglichkeit unterscheidet. Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,627 Grm. gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,2190 Grm. CO_2 entsprechend 0,0597 Grm. oder 9,52 % C und 0,1800 Grm. H_2O entsprechend 0,0144 Grm. oder 2,29 % H.

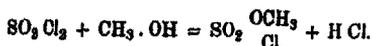
0,7385 Grm. gaben 0,8156 Grm. AgCl entsprechend 0,2022 Grm. oder 27,26 % Cl und

0,4170 Grm. gaben 0,7488 Grm. BaSO_4 entsprechend 0,1021 Grm. oder 24,50 % S.

Die Formel $\text{SO}_2 \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \text{Cl} \end{array}$ verlangt:

		Berechnet	Gefunden
S	32	24,52	24,50
O ₂	48	36,79	—
C	12	9,20	9,52
H ₂	8	2,39	2,29
Cl	85,5	27,20	27,26
	180,5	100,00	

Das Produkt der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Methylalkohol ist also Methylschwefelsäurechlorid, und somit verläuft der Process auch in diesem Falle nach der Gleichung:



Purgold¹⁾ hat gezeigt, dass das Aethylschwefelsäurechlorid sich nur im beinahe vollkommen luftleeren Raume (er arbeitete mit einem Druck von nur 6 Linien) unzer setzt destilliren lasse. Das Methylschwefelsäurechlorid theilt mit jenem die Eigenschaft, sich, etwas über 100° erhitzt, unter Verkohlun g zu zersetzen. Ich versuchte daher auch die Destillation im luftverdünnten Raume, indem ich den ganzen, natürlich luftdicht schliessenden Apparat mit Kohlensäure füllte und dieselbe in der von Körner²⁾ angegebenen Weise von Kalilauge absorbiren liess. Ich erhielt hierbei in dem Manometerrohre eine Quecksilbersäule von 700—710 Mm. Höhe. Bei circa 80° fing die Verbindung an überzudestilliren, doch blieb an keinem Punkte das Thermometer stationär. Etwa $\frac{2}{3}$ der Flüssigkeit ging hierbei unzer setzt über, der Rest verkohlte zu einer schwammigen Masse.

Analog dem Aethylschwefelsäurechlorid zersetzt sich auch das Methylschwefelsäurechlorid mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur in Salzsäure und Methylschwefelsäure, doch geht diese Zersetzung, wie oben schon angedeutet, so leicht und mit so lebhafter Wärmeentwicklung vor sich, dass die, ohnehin nicht sehr beständige Methyl-

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 1878, S. 502.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 187, 197.

schwefelsäure leicht weiter in Methylalkohol und Schwefelsäure zerlegt wird. Man muss daher die Zersetzung möglichst langsam und in der Kälte vor sich gehen lassen.

III. Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Isobutylalkohol.

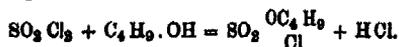
Die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Isobutylalkohol geht mit weit geringerer Lebhaftigkeit vor sich, als die unter I und II erwähnten Reaktionen. Auch die Eigenschaften des Produktes sind von denen seiner beiden homologen Körper wesentlich verschieden. Das Isobutylschwefelsäurechlorid zersetzt sich nämlich schon bei gewöhnlicher Temperatur, es verharzt allmählich und verwandelt sich in eine dunkelbraune, klebrige Masse. Beim Erwärmen auf circa 80° erfolgt diese Zersetzung momentan und mit grosser Heftigkeit. Frisch dargestellt ist das Isobutylschwefelsäurechlorid eine wasserhelle, den beiden vorher erwähnten Chloriden sehr ähnliche Flüssigkeit, die aber von Wasser weit weniger angegriffen wird und nicht ganz so heftig riecht. Die Verbrennung lieferte folgende Resultate:

0,291 Grm. Substanz gaben 0,8005 Grm. CO₂ entsprechend 0,0819 Grm. oder 28,15 % C. und 0,1415 Grm. H₂O entsprechend 0,0157 Grm. oder 5,39 % H.

Die Formel $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{OC}_4\text{H}_9 \\ \text{Cl} \end{matrix}$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	27,88	28,15
H	5,22	5,39

Das Isobutylschwefelsäurechlorid bildet sich also nach der Gleichung:

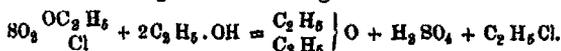


Mit Wasser spaltet es sich, wie vorauszusehen war, in Isobutylschwefelsäure und Salzsäure.

Es ist wahrscheinlich, dass auch bei der Einwirkung von Benzylalkohol auf Sulfurylchlorid ein den oben beschriebenen Chloriden entsprechender Körper entsteht. Lässt man Benzylalkohol zu einer äquivalenten Menge Sulfurylchlorid tropfen, so entweicht unter mässig heftiger Reaktion Chlorwasserstoff und es resultirt eine schwach stechend und zugleich aromatisch riechende Flüssigkeit, die aber noch viel unbeständiger ist, als das Isobutylschwefelsäurechlorid. Es ist mir trotz mannigfacher Versuche nicht gelungen, ein reines Produkt zu erhalten, da dasselbe sofort zu einer schwarzbraunen Masse verharzt, die zu Analysen nicht verwendbar war.

Verhalten des Aethylschwefelsäurechlorides
gegen Aethylalkohol.

Absoluter Alkohol wirkt in der Kälte leicht auf Aethylschwefelsäurechlorid ein. Purgold¹⁾ erläutert diesen Process durch folgende Gleichung:



Doch habe ich diese Interpretation meinen Beobachtungen zufolge nicht richtig befunden. Lässt man nämlich Alkohol zu einer äquivalenten Menge Aethylschwefelsäurechlorid langsam zutropfen, so erwärmt sich die Flüssigkeit ziemlich bedeutend, und es entweichen Ströme von Chlorwasserstoff. (Chloräthyl war in dem entweichenden Gase nicht nachzuweisen.) Nachdem aller Alkohol zugetrofft ist, erwärmt man gelinde und lässt einige Zeit über Kalihydrat stehen. Das Produkt, eine schwach gelbliche, ölige, völlig neutral reagirende und geruchlose Flüssigkeit, hat alle Eigenschaften des von M. Mazurowska²⁾ beschriebenen neutralen Schwefelsäureäthers, was die Analysen seiner Zersetzungsprodukte mit Wasser bestätigten. Er zersetzt sich nämlich mit Wasser momentan und unter

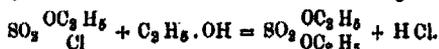
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 149, 126.

²⁾ Dies Journ. [2] 18, 158.

Erwärmung zu einer stark sauren Flüssigkeit, die mit kohlensaurem Baryt neutralisirt ein schön seidglänzendes Barytsalz gab. Dasselbe erwies sich als reiner äthylschwefelsaurer Baryt.

0,5840 Grm. dieses Salzes lieferten mit Schwefelsäure einge-
dampft 0,3205 Grm. BaSO₄ entsprechend 32,26% Ba. Die Formel
(SO₂ C₂ H₅)₂ Ba + 2 H₂O verlangt 32,89% Ba.

Die Zersetzung des Aethylschwefelsäurechlorides mit Alkohol geht also einfach nach der Gleichung vor sich:



Diese Reaktion zeigt deutlich die Analogie zwischen den beiden Körpern SO₂ $\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{array}$ und CO $\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{array}$, denn auch letzterer giebt bekanntlich neutralen Kohlensäureäther und Chlorwasserstoff.

Sowohl Methyl- als auch Isobutylschwefelsäurechlorid theilen diese Eigenschaft des Aethylschwefelsäurechlorids. Auch sie gehen durch fernere Aufnahme von einem Atom des betreffenden Alkoholradikals an Stelle von Chlor in neutralen Schwefelsäuremethyläther resp. Schwefelsäureisobutyläther über.

Verhalten des Aethylschwefelsäurechlorids gegen Methylalkohol.

Die Ergebnisse obiger Versuche veranlassten mich, andere Alkohole auf das Aethylschwefelsäurechlorid wirken zu lassen, um so gemischte Aether der Schwefelsäure zu gewinnen.

Methylalkohol wirkt, unter Entweichen von Chlorwasserstoff in ganz ähnlicher Weise, wie der Aethylalkohol auf Aethylschwefelsäurechlorid ein.

Nachdem das Produkt der Reaktion durch gelindes Erwärmen im Wasserbade von etwa überschüssigem Methylalkohol, und durch Stehen über Kalihydrat von den letzten Spuren Salzsäure befreit war, stellte es eine wasserhelle, neutral reagirende, vollkommen geruchlose Flüssigkeit dar.

sigkeit dar, die sich bei der Analyse als reiner Schwefelsäureäthylmethyläther erwies.

Zwei Verbrennungen mit chromsaurem Blei gaben folgende Resultate:

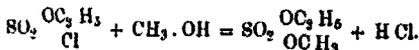
I. 0,2915 Grm. Substanz lieferten 0,2730 Grm. CO₂ entsprechend 0,0744 Grm. oder 25,55% C und 0,1565 Grm. H₂O entsprechend 0,0738 Grm. oder 5,96% H.

II. 0,2635 Grm. Substanz lieferten 0,2470 Grm. CO₂ entsprechend 0,0672 Grm. oder 25,51% C und 0,1410 Grm. H₂O entsprechend 0,0155 Grm. oder 3,88% H.

Die Formel $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$ verlangt:

		Berechnet:	Gefunden:	
			I	II
C ₃	36	25,71	25,55	25,51
H ₅	5	5,71	5,96	5,88
S	32	22,86	—	—
O ₄	64	45,72	—	—
		140	100,00	

Also auch in diesem Falle geht die Zersetzung nach der Gleichung vor sich:

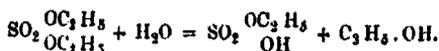


Beim Erwärmen dieses Schwefelsäureäthylmethyläthers auf circa 100° geht seine Farbe durch Gelb in Dunkelbraun über. Bei etwas höherer Temperatur verkohlt er, indem gleichzeitig ein starker Geruch nach schwefliger Säure auftritt.

Auch im Vacuum gelang es mir nicht, den Aether vollständig unzersetzt zu destilliren. Mit Alkohol ist er in jedem Verhältnisse mischbar.

Verhalten des Aethers $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$ gegen Wasser.

Der neutrale Schwefelsäureäthyläther zerfällt, wie erwähnt, mit Wasser sofort in Aethylschwefelsäure und Aethylalkohol nach der Gleichung:

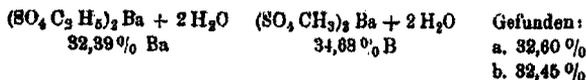


Es war interessant zu erfahren, ob bei der Zersetzung des gemischten Aethers mit Wasser nur Aethylschwefelsäure, oder nur Methylschwefelsäure oder ein Gemisch von beiden entsteht.

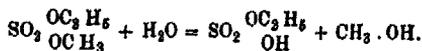
Die Zersetzung des Schwefelsäureäthylmethyläthers durch Wasser erfolgt ebenso momentan, wie die des neutralen Schwefelsäureäthyläthers. Aus der sauren Zeretzungsflüssigkeit wurde das Barytsalz dargestellt:

a. 0,8885 Grm. dieses Salzes lieferten 0,2155 Grm. BaSO_4 entsprechend 32,60% Ba und

b. 0,4276 Grm. gaben 0,2365 Grm. BaSO_4 entsprechend 32,46% Ba. Es verlangen die Formeln:



Es ist demnach nur Aethylschwefelsäure gebildet worden und anzunehmen, dass der Process nach folgender Gleichung verläuft:



Verhalten des Methylschwefelsäurechlorides gegen Aethylalkohol.

Da der aus Aethylschwefelsäurechlorid und Methylalkohol dargestellte gemischte Aether, wie soeben gezeigt worden ist, nur Aethylschwefelsäure bei der Zersetzung liefert, so ist die Annahme, dass ein umgekehrt aus Methylschwefelsäurechlorid und Aethylalkohol eventuell entstehender, gleich zusammengesetzter Körper seinerseits nur Methylschwefelsäure liefern würde, wohl nicht ohne Berechtigung. Diese Erwartung ist durch das Experiment nicht bestätigt worden.

Aethylalkohol wirkt auf Methylschwefelsäurechlorid unter Entwicklung von Chlorwasserstoff lebhaft ein. Das gereinigte Produkt erwies sich durch die Analyse als gleich zusammengesetzt mit dem aus Aethylschwefelsäurechlorid und Methylalkohol entstandenen Körper

und zeigte auch in allen seinen physikalischen Eigenschaften die grösste Uebereinstimmung damit.

0,3740 Grm. Substanz gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,8505 Grm. CO₂ entsprechend 0,0956 Grm. oder 25,56 % C. und 0,2005 Grm. H₂O entsprechend 0,02237 Grm. oder 5,95 % H.

Die Formel $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	25,71 %	25,56 %
H	5,71 %	5,95 %

Der Process ist also nach folgender Gleichung verlaufen;

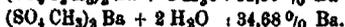
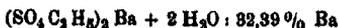


Der so erhaltene Aether ist in jedem Verhältnisse und ohne Zersetzung mit Aethyl- und Methylalkohol mischbar.

Aus dem mit Wasser erhaltenen Zersetzungsprodukt wurde das Baryt- und das Kalisalz dargestellt. Die Analyse derselben lieferte folgende Zahlen:

0,4005 Grm. des Barytsalzes gaben 0,2205 Grm. Ba SO₄ entsprechend 32,37 % Ba.

Es verlangen die Formeln:



a. 0,4090 Grm. des Kalisalzes lieferten 0,2170 Grm. K₂SO₄ entsprechend 28,82 % K und

b. 0,4590 Grm. desselben Salzes lieferten 0,2420 Grm. K₂SO₄ entsprechend 28,67 % K.

Berechnet für die Formeln:		Gefunden:
$\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OK} \end{matrix}$	$\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{OK} \end{matrix}$	a. 23,83 %
23,83 % K	26,04 % K	b. 28,67 %.

Da die Zersetzung der gemischten Aether durch Wasser stets mit einiger, wenn auch unbedeutender Wärmeentwicklung verbunden ist und die Methylschwefelsäure bekanntlich durch Wärme sehr leicht zerlegt wird, so wurde, um die Erwärmung möglichst zu vermeiden, die

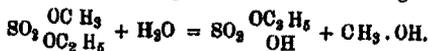
Zersetzung in der Weise vorgenommen, dass der gemischte Aether einige Tage lang unter einer Glasglocke neben Wasser verweilte. Auch in diesem Falle gelang es nicht, Methylschwefelsäure in dem Zersetzungsprodukt nachzuweisen, wie nachstehende Analysen des Kalisalzes der so erhaltenen Säure zeigen.

a. 0,9175 Grm. Substanz lieferten 0,1695 Grm. K_2SO_4 entsprechend 23,93 % K und

b. 0,8655 Grm. lieferten 0,1940 Grm. K_2SO_4 entsprechend 23,83 % K.

Die Formel $SO_2 \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OK \end{matrix}$ verlangt 23,83 % K.

Aus allen diesen Bestimmungen geht wohl mit genügender Deutlichkeit hervor, dass auch dieser Aether sich bei der Zersetzung mit Wasser in Aethylschwefelsäure und Methylalkohol zerlegt nach der Gleichung:



Es scheint hiernach, dass die beiden auf verschiedene Art dargestellten gemischten Aether von der Formel $SO_2 \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OCH_3 \end{matrix}$ nicht isomer, sondern identisch sind.

Ich habe noch den Schwefelsäureäthylbutyl- und den Schwefelsäuremethylbutyläther dargestellt. Ihre Bildungsweise und ihre physikalischen Eigenschaften sind denen des Schwefelsäureäthylmethyläthers ganz ähnlich. Bemerkenswerth ist die Zersetzung, welche sie durch Wasser erleiden.

Schwefelsäureäthylbutyläther.

Derselbe wurde aus Aethylschwefelsäurechlorid und Butylalkohol dargestellt. Beim Stehen an der Luft färbt er sich allmählich braun. Mit Wasser zerfällt er, wie der Schwefelsäureäthylmethyläther, augenblicklich. Zwei Kalibestimmungen des durch Neutralisation der sauren Flüssigkeit und Ausziehen mit Alkohol erhaltenen, in schönen Nadeln krystallisirenden Kalisalzes gaben folgende Werthe:

a. 0,4660 Grm. Substanz lieferten 0,2126 Grm. K_2SO_4 entsprechend 20,45 % K.

b. 0,4210 Grm. Substanz lieferten 0,1945 Grm. K_2SO_4 entsprechend 20,45 % K.



Hieraus erhellt, dass der Schwefelsäureäthylbutyläther mit Wasser in Butylschwefelsäure und Aethylalkohol übergeht.

Schwefelsäuremethylbutyläther.

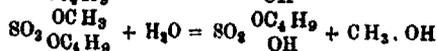
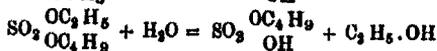
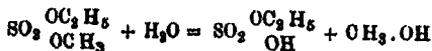
Der auf ganz dieselbe Weise aus Methylschwefelsäurechlorid und Butylalkohol dargestellte Schwefelsäuremethylbutyläther schliesst sich in seinen Eigenschaften den bisher besprochenen gemischten Aethern vollkommen an. Auch er reagirt neutral, ist vollkommen geruchlos und giebt mit Wasser behandelt Butylschwefelsäure und Methylalkohol. Das aus der Zersetzungsflüssigkeit vermittelt kohlensauren Kali's dargestellte Kalisalz lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

a. 0,4745 Grm. Substanz lieferten 0,2190 Grm. K_2SO_4 entsprechend 20,71 % K.

b. 0,5760 Grm. lieferten 0,2650 Grm. K_2SO_4 entsprechend 20,85 % K.

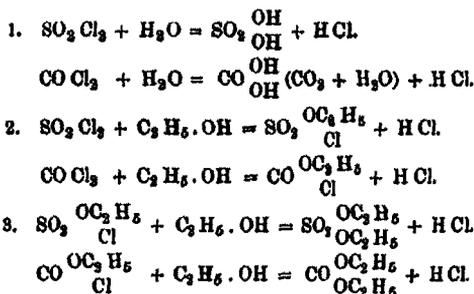
Die Formel $SO_2 \begin{matrix} OC_4H_9 \\ OK \end{matrix}$ verlangt 20,89 % K, während der Formel $SO_2 \begin{matrix} OCH_3 \\ OK \end{matrix}$ 26,04 % K entsprechen.

Aus folgender übersichtlicher Zusammenstellung der Zersetzungen, welche die gemischten Schwefelsäureäther mit Wasser erleiden



erhält, dass wenigstens in diesen drei Fällen von den in den gemischten Aethern enthaltenen Alkoholradikalen das kohlenstoffreichere in der Verbindung als eine Aetherschwefelsäure zurückbleibt, und dass das kohlenstoffärmere Radikal in Verbindung mit Hydroxyl als Alkohol austritt.

Die Ergebnisse der obigen Versuche bestätigen die Richtigkeit der Eingangs ausgesprochenen Vermuthung, dass das Sulfurylchlorid und Carbonylchlorid bei ihrer Einwirkung auf Alkohole correspondirende Produkte liefern, also sich analog verhalten, was zu veranschaulichen folgende Zusammenstellung der betreffenden Gleichungen bestimmt ist.



Diese Analogien weiter zu verfolgen, wird die Aufgabe späterer Versuche sein. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass diese eine Reihe Thatsachen liefern werden, die unseren Einblick in die Natur der Derivate der Schwefelsäure und Kohlensäure, und deren Radikale, des Sulfuryls SO_2 und des Carbonyls CO mehr und mehr erweitern.

Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität
Leipzig.

Beiträge zur Kenntniss der Sulfodicarbonsäuren;

von

Dr. Hermann Welde.

Bereits vor einer Reihe von Jahren machte Victor Meyer¹⁾ auf die Möglichkeit der Existenz von Dicarbonsäuren aufmerksam, in denen sowohl Sauerstoff als auch Schwefel die Copula für die Carboxylgruppen bilden, denen mithin die Formeln



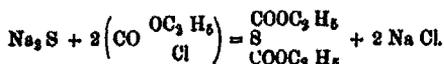
zukommen.

Auch sei es denkbar, sagt derselbe, dass Stickstoff und Kohlenstoff den genannten Dicarbonsäuren analog constituirte Tri- und Tetracarbonsäuren bilden.

V. Meyer bezeichnet die Existenz derartiger Säuren in freiem Zustande als von vornherein unwahrscheinlich, hält jedoch deren Aether für existenzfähig.

Diese Ansicht wurde denn auch bei Darstellung des Dicarbothionsäureäthyläthers: $\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{S} \\ | \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$ als zunächst für den Schwefel gültig erwiesen.

V. Meyer erhielt diese Verbindung durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther auf eine alkoholische Lösung von Natriumsulfid, gemäss der Gleichung:



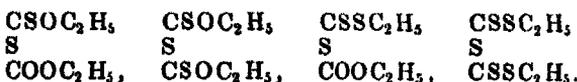
Die Reaction verläuft nach seiner Angabe in zwei Phasen; indem zuerst nur ein Theil des angewandten Chlorkohlensäureäthyläthers zersetzt und höchst wahr-

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 2, 297.

scheinlich das Salz $\text{CO} \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{S Na} \end{matrix}$ (äthylmonosulfocarbonsaures Natron) gebildet wird, welches sich mit einem zweiten Moleküle Chlorkohlensäureäthyläther in den Aether der zweibasischen Säure umsetzt.

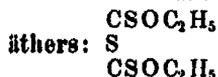
Da V. Meyer an oben citirter Stelle die Absicht ausgesprochen hat, sich mit der Darstellung und Untersuchung speciell der Dicarbonsäure des Sauerstoffs und der Tricarbonsäure des Stickstoffs zu beschäftigen, so habe ich in dieser Richtung Versuche nicht anstellen mögen, glaubte indess nach anderer Seite hin den Gegenstand in Angriff nehmen zu dürfen, nämlich das Studium der Dicarbonsäuren des Schwefels.

Denkt man sich zunächst in dem von V. Meyer erhaltenen Dicarbothionsäureäthyläther, $\begin{matrix} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{S} \end{matrix}$, ein oder $\begin{matrix} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ mehrere Atome Sauerstoff durch Schwefel substituiert, so ergibt sich eine Reihe von Körpern, denen nachstehende Formeln zukommen würden:



Der Versuch, zunächst das Anfangsglied dieser Reihe, $\begin{matrix} \text{CSOC}_2\text{H}_5 \\ \text{S} \end{matrix}$, darzustellen, welches wohl mit dem Namen $\begin{matrix} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ des Monosulfodicarbothionsäureäthyläthers zu belegen wäre, führte mich wider Erwarten zu dem zweiten Gliede derselben, dem Disulfodicarbothionsäureäthyläther, $\begin{matrix} \text{CSOC}_2\text{H}_5 \\ \text{S} \\ \text{CSOC}_2\text{H}_5. \end{matrix}$

I. Darstellung des Disulfodicarbothionsäureäthyl-



Man erhält diese Verbindung durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther auf xanthogensaures Kalium.

Zur Darstellung verfuhr ich auf folgende Weise:

Zu einer abgewogenen Menge xanthogensauren Kaliums (ungefähr drei Theile), welches sich in einer Kochflasche mit absolutem Alkohol zu einem dicken Brei angerührt befand, wurde allmählich und unter öfterem Umschütteln durch einen Zutropftrichter Chlorkohlensäureäthyläther (ungefähr zwei Theile) zufließen gelassen.

Da sich bei einem Vorversuche gezeigt hatte, dass die Einwirkung beider Substanzen auf einander unter bedeutender Wärmeentwicklung vor sich geht, so wurde die Kochflasche mit einem aufrecht stehenden Kühler verbunden, um den während der Reaction sich verflüchtigenden Chlorkohlensäureäthyläther zurückzuhalten, und ausserdem noch in ein Gefäss mit kaltem Wasser gestellt.

Nachdem sämmtlicher Chlorkohlensäureäthyläther zugegeben war und die Reaction äusserlich beendet erschien, wurde der Inhalt der gut verschlossenen Flasche während mehrerer Tage sich selbst überlassen, und nur von Zeit zu Zeit tüchtig umgeschüttelt.

Nach dieser Zeit hatte sich am Boden des Gefässes ein dichter starker Niederschlag abgesetzt, während über demselben sich eine hellgelbe ölartige Flüssigkeit befand.

Der Niederschlag erwies sich als ein Gemenge von äthylkohlensaurem Kalium und Chlorkalium und wurde durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt.

Bei Behandlung der letzteren mit viel kaltem Wasser schied sich ein hellgelbes Oel ab, welches alsbald unter dem Wasser zu einem gelben Krystallbrei erstarrte.

Die so gewonnene Krystallmasse war in Wasser unlöslich, löslich in Aether, und sehr leicht löslich in absolutem Alkohol. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wurde die neue Verbindung entweder in schönen goldgelben Nadeln, oder bei sehr allmählicher Krystallisation in grossen wohl ausgebildeten Krystallen des hexagonalen Systems erhalten.

Der Schmelzpunkt wurde zu 55° ermittelt.

Mehrere Verbrennungsanalysen mit chromsaurem Blei lieferten folgende Resultate:

46 Welde: Beiträge zur Kenntniss

I. 0,8580 Grm. Substanz gaben 0,4430 CO₂ und 0,1775 H₂O, entsprechend 84,320 pCt. C und 5,580 pCt. H.

II. 0,4810 Grm. Substanz gaben 0,5420 CO₂ und 0,2080 H₂O, entsprechend 84,292 pCt. C und 5,859 pCt. H.

Die nach der Carius'schen Methode im Einschmelzrohr mit rauchender Salpetersäure ausgeführten Schwefelbestimmungen ergaben:

I. 0,4038 Grm. Substanz gaben 1,8880 Ba SO₄, entsprechend 45,507 pCt. S.

II. 0,4310 Grm. Substanz gaben 1,4320 Ba SO₄, entsprechend 45,614 pCt. S.

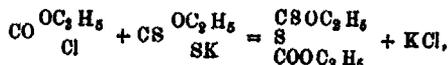
Die Formel CSOC₂H₅ verlangt:
CSOC₂H₅

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
C ₆	72	34,285	34,320	34,292
H ₁₀	10	4,761	5,580	5,859
S ₂	96	45,714	45,507	45,614
O ₂	32	15,288	—	—
	210	99,998		

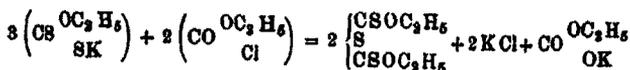
während die Formel S CSOC₂H₅ verlangen würde:
COOC₂H₅

	Berechnet.	
C ₆	72	37,113
H ₁₀	10	5,154
S ₂	64	32,989
O ₂	48	24,742
	194	99,998

Die Einwirkung des Chlorkohlensäureäthyläthers auf xanthogensaures Kalium verläuft daher nicht wie erwartet:



sondern gemäss der Gleichung:



Das Auftreten der diesem Vorgange entsprechenden Nebenprodukte wurde bereits oben, Seite 45, besprochen.

Zur genaueren Feststellung der Constitution des neuen Aethers wurde derselbe den nachstehenden Einwirkungen unterworfen.

1. Verhalten gegen Kalihydrat.

Vermischt man eine Lösung des Disulfodicarbothion- säureäthyläthers in absolutem Alkohol mit einer concen- trirten Lösung von alkoholischem Kali und lässt das Ge- misch nur kurze Zeit stehen, so erhält man einen dichten Krystallbrei, ohne dass hierbei eine lebhaftere Erwärmung bemerkbar ist.

Die auf ein Filter gesammelte Krystallmasse erwies sich als in Wasser vollständig löslich, während sie sich durch Alkohol in einen darin schwerer löslichen und einen leichter löslichen Theil trennen liess.

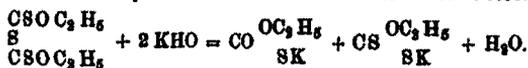
Der in Alkohol schwerer lösliche Theil wurde quali- tativ durch analytische Prüfungen, quantitativ durch eine Kaliumbestimmung als Bender'sches Salz, $\text{CO} \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SK} \end{matrix}$ er- kannt.

Die Kaliumbestimmung ergab 27,150 pCt. Kalium, während $\text{CO} \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SK} \end{matrix}$ 27,083 pCt. verlangt.

Der in Alkohol leichter lösliche und daraus umkry- stallisirte Theil des Niederschlages erwies sich sowohl durch die Kaliumbestimmung, als auch durch die mit den Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd, Quecksilber- chlorid und essigsäurem Bleioxyd angestellten Reactionen als xanthogensaures Kalium.

Die Kaliumbestimmung ergab 24,780 pCt. Kalium, während $\text{CS} \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SK} \end{matrix}$ 24,375 pCt. verlangt.

Die Einwirkung von Kalihydrat auf den Disulfodicar- bothionsäureäthyläther vollzieht sich nach der Gleichung:

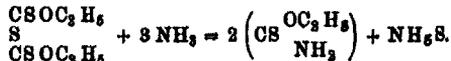


2. Verhalten gegen Ammoniak.

Der in Weingeist gelöste Aether wurde mit überschüssiger alkoholischer Ammoniaklösung gemischt und das Gemisch längere Zeit sich selbst überlassen. Aus der auf dem Wasserbade abgedampften Lösung schieden sich grosse farblose Krystalle ab, welche durch die Elementaranalyse als Xanthogenamid erkannt wurden, während in der restirenden Mutterlauge Schwefelammonium nachgewiesen werden konnte. Die Analyse der in Alkohol und Aether löslichen Krystalle ergab:

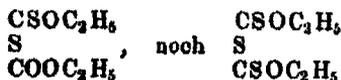
0,2770 Grm. Substanz gaben 0,8495 CO_2 und 0,1760 H_2O , entsprechend 84,404 pCt. C und 7,089 pCt. H, während $\text{CS} \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}_3 \end{matrix}$ 84,285 pCt. C und 6,666 pCt. H verlangt.

Die Einwirkung von alkoholischer Ammoniaklösung auf den Aether geht daher nach folgender Gleichung vor sich:



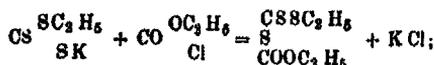
Aus den bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd und Ammoniak auftretenden Zersetzungsprodukten geht wohl nach Analyse und Bildungsweise des Aethers zur Genüge hervor, dass dessen Zusammensetzung durch die Formel CSOC_2H_5 $\begin{matrix} \text{S} \\ \text{CSOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ auszudrücken ist.

Lässt man Chlorkohlensäureäthyläther auf xanthogen-saures Kalium nicht in dem oben erwähnten Mengenverhältnisse von zwei zu drei Gewichtstheilen, sondern gleiche Quantitäten beider Substanzen auf einander wirken, so erhält man durch nachherige Abscheidung mit viel kaltem Wasser zwar ebenfalls ein gelbliches Oel; dasselbe war jedoch nicht zur Krystallisation zu bringen, und die ausgeführten Analysen ergaben Resultate, welche weder die Formel:

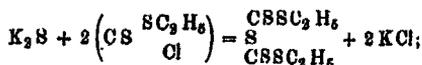


bestätigten.

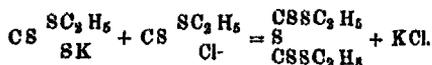
Bezüglich der beiden letzten Verbindungen der auf Seite 44 verzeichneten Reihe hoffte ich den Aether CSSC_2H_5 durch Einwirkung von Chlorsäureäthyläther auf äthyltrisulfocarbonsaures Kalium, nach der Gleichung:



den anderen, $\text{S} \begin{array}{c} \text{CSSC}_2\text{H}_5 \\ \text{CSSC}_2\text{H}_5 \end{array}$, durch Einwirkung des Chlorides $\text{CS} \begin{array}{c} \text{SC}_2\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{array}$ auf Schwefelkalium, oder äthyltrisulfocarbonsaures Kalium, gemäss folgender Gleichungen, zu erhalten:



oder

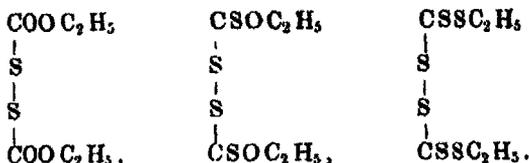


Da es mir jedoch, trotz mehrfacher Versuche, nicht gelang, das Chlorid $\text{CS} \begin{array}{c} \text{SC}_2\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{array}$ darzustellen, und mir auch die Reindarstellung des äthyltrisulfocarbonsauren Kaliums nach den von Chance¹⁾ gemachten Angaben nicht glücken wollte, so sah ich mich genöthigt, von diesen Versuchen zunächst abzusehen.

Nimmt man im Hinblick auf die bisher betrachteten Körper ferner an, dass auch Verbindungen existiren können, in denen zwei Schwefelatome mit je einer Affinität unter sich gebunden sind, während die beiden übrigen

¹⁾ Compt. rend. 82, 642. — Dies Journ. 58, 176.

freien Affinitäten derselben durch äthylirte Carboxylgruppen gesättigt sind, — S — S —, dass ferner in diesen Carboxylgruppen die Sauerstoffatome ganz oder theilweise durch Schwefel ersetzt werden können, so erhält man eine neue Reihe von Verbindungen, denen nachfolgende Formeln entsprechen würden:



Schon V. Meyer gedachte in der von mir Seite 43 citirten Abhandlung der nahen Beziehungen, in welchen der von ihm dargestellte Dicarbothionsäureäthyläther, COOC_2H_5

S, zu dem früher von Desains¹⁾ durch Behand-

lung von xanthogensaurem Kalium mit alkoholischer Jod-

lösung erhaltenen Aethylbioxysulfocarbonat, $\begin{array}{c} \text{CSOC}_2\text{H}_5 \\ \text{S} \\ \text{S} \end{array}$,

stehe.

Liessen sich nämlich die beiden in den Carboxylgruppen des Aethylbioxysulfocarbonats befindlichen Schwefel-
atome durch Sauerstoff ersetzen, so würde man zu einer

Verbindung gelangen, $\begin{array}{c} \text{COO C}_2\text{H}_5 \\ \text{S} \\ \text{S} \end{array}$, zu welcher sich sein

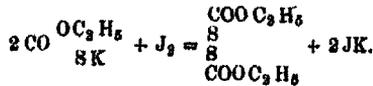
neuer Aether, $\begin{array}{c} \text{COO C}_2\text{H}_5 \\ \text{S} \\ \text{COO C}_2\text{H}_5 \end{array}$, verhielte, wie Einfach-Schwefel-

äthyl zu Zweifach-Schwefeläthyl.

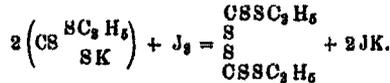
Eben diese von V. Meyer angedeutete Verbindung

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 68, 325. — Jahresbericht 1847—48, S. 690.

wurde bereits früher von Debus¹⁾ durch Einwirkung von Jod in alkoholischer Lösung auf Bendor'sches Salz als farbloses, stark lichtbrechendes Oel erhalten, nach der Gleichung:

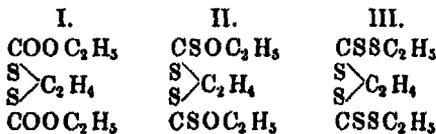


Die letzte in diese Reihe gehörende Verbindung, CSSC_2H_5 , entsteht (nach einer persönlichen Mittheilung des Herrn Dr. Salomon) durch Behandlung von äthyl-trisulfocarbonsaurem Kalium mit Jod in alkoholischer Lösung, der Gleichung gemäss:



Die durch diese Angaben bestätigte Existenzfähigkeit von Dicarbonsäureäthern mit zwei unter sich gebundenen Schwefelatomen liess mich schliessen, dass auch Verbindungen existiren, die, im Uebrigen analog den eben genannten, sich von diesem nur dadurch unterscheiden, dass die Bindung der beiden Schwefelatome nicht unter einander stattfindet, sondern dieselbe durch ein zweiwerthiges Radikal, z. B. Aethylen, vermittelt werde.

Der Versuch hat meinen Erwartungen entsprochen: ich erhielt in der That drei Verbindungen, denen, wie ich zeigen werde, mit Sicherheit die folgenden drei Formeln zukommen dürften:

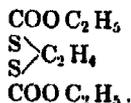


¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 72, 1; 75, 121; 82, 255.

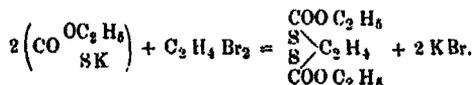
Ich erlaube mir zur Uebersicht für dieselben folgende Namen vorzuschlagen:

- I. Disulfäthylendicarbonsäureäthyläther,
- II. Disulfäthylendisulfodicarbonsäureäthyläther,
- III. Disulfäthylentetrasulfodicarbonsäureäthyläther.

I. Darstellung des Disulfäthylendicarbonsäureäthyläthers:



Dieser Aether wird erhalten durch Einwirkung von Aethylenbromid, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$, auf Bendor'sches Salz, $\text{CO} \begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SK} \end{array}$, nach der Gleichung:



Eine abgewogene Menge Bendor'schen Salzes (erhalten durch Einleiten von Kohlenoxysulfid, COS, in alkoholische Kalilösung) wurde mit absolutem Alkohol zu einem Brei angerührt und mit der berechneten Menge Aethylenbromid mehrere Stunden am Rückflusskühler im Wasserbade erwärmt.

Nach längerer Einwirkung, die durch häufiges Umschütteln unterstützt worden war, hatte sich ein dichter weisser Niederschlag gebildet, der sich sichtlich von dem früher in Alkohol suspendirten Bendor'schen Salze unterschied. Er wurde auf einem Filter gesammelt, mit etwas Alkohol gewaschen, und erwies sich sowohl durch die damit angestellten qualitativen Prüfungen, als auch durch eine quantitative Kaliumbestimmung als reines Bromkalium.

Die Analyse des Niederschlages ergab 32,613 pCt. Kalium, während $\text{KBr} = 32,773$ pCt. verlangt.

Aus der von dem Niederschlage getrennten Flüssig-

keit wurde durch kaltes Wasser ein dickes Oel abgeschieden, das zur völligen Reinigung von etwa anhaftendem Bromkalium oder Alkohol wiederholt mit Wasser gewaschen und schliesslich im Exsiccator über Phosphorsäureanhydrid getrocknet wurde.

Die damit angestellten Verbrennungsanalysen ergaben folgende Resultate:

I. 0,2620 Grm. Substanz gaben 0,9870 CO₂ und 0,1490 H₂O, entsprechend 40,267 pCt. C und 6,259 pCt. H.

II. 0,2085 Grm. Substanz gaben 0,8010 CO₂ und 0,1150 H₂O, entsprechend 40,343 pCt. C und 6,289 pCt. H.

Die im Einschmelzrohr mit rauchender Salpetersäure und chromsaurem Kali, nach der Carius'schen Methode, ausgeführten Schwefelbestimmungen ergaben:

I. 0,2950 Grm. Substanz gaben 0,5700 Ba SO₄, entsprechend 26,585 pCt. S.

II. 0,4030 Grm. Substanz gaben 0,7850 Ba SO₄, entsprechend 26,749 pCt. S.

Die Formel $\begin{matrix} \text{COO C}_2\text{H}_5 \\ \text{S} \\ \text{S} \end{matrix} \text{C}_2\text{H}_4$ verlangt:

	Berechnet.		Gefunden.	
	I.	II.	I.	II.
C ₄	96	40,336	40,267	40,343
H ₁₄	14	5,882	6,259	6,289
S ₂	64	26,890	26,535	26,749
O ₄	64	26,890	—	—
	235	99,998		

Der so dargestellte Aether bildet ein dickes hellgelbes Oel, welches, wie fast sämtliche derartige Schwefelverbindungen, einen unangenehmen Geruch besitzt; es ist in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether; destilliren liess sich das Oel nicht, sondern zersetzte sich beim Erhitzen unter Entweichen von Mercaptan.

Um die Constitution des Aethers festzustellen, wurde derselbe den nachstehenden Einwirkungen unterworfen.

1. Verhalten gegen Kalihydrat.

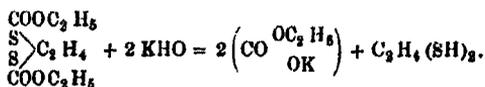
Schüttelt man eine alkoholische Lösung des Aethers mit einer concentrirten Lösung von Kalihydrat in absolutem Alkohol, so erstarrt das Gemenge nach kurzer Zeit krystallinisch, ohne dass eine merkliche Erwärmung stattfindet.

Die erhaltene Krystallmasse wurde mit Aether gewaschen und schied sich nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in glänzenden weissen Blättchen ab, die ausser in Alkohol sich auch in Wasser lösen, aber in Aether unlöslich waren. Beim Uebergiessen mit verdünnten Säuren entwickelten sie Kohlensäure, welche durch Kalkwasser nachgewiesen wurde.

Mehrere Kaliumbestimmungen ergaben im Mittel 80,416 pCt. Kalium; äthylkohlen-saures Kalium verlangt 80,469 pCt.

Die beim Auswaschen der Krystallmasse gesammelten ätherischen Waschwässer enthielten Aethylensulphydrat, $C_2H_4(SH)_2$, welches durch den Geruch sowohl, als auch durch mehrere qualitative Reactionen mit Eisenoxyd-, Kupferoxyd- und Bleioxydsalzlösungen nachgewiesen werden konnte.

Die Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf den Aether verläuft daher nach folgender Gleichung:



2. Verhalten gegen Ammoniak.

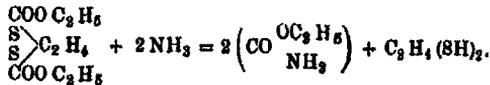
Eine alkoholische Lösung des Aethers wurde mit einer überschüssigen Menge alkoholischer Ammoniaklösung mehrere Tage sich selbst überlassen, und nach dieser Zeit auf dem Wasserbade vorsichtig verdunstet.

Neben einem übelriechenden Oele wurden schöne weisse Krystalle erhalten, die durch die Elementaranalyse als

Aethylurethan erkannt wurden, während das Oel sich auch hier als Aethylsulhydrat erwies.

Die Analysen der mehrfach umkrystallisirten Krystalle ergaben im Mittel 40,400 pCt. C, und 8,095 pCt. H, während $\text{CO} \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ 40,449 pCt. C und 7,865 pCt. H verlangt.

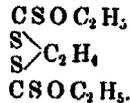
Die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak verläuft daher nach der Gleichung:



Nach dem hier besprochenen Verhalten des Aethers gegen alkoholisches Kali und alkoholisches Ammoniak lässt sich wohl mit Sicherheit annehmen, dass demselben

die Formel $\begin{matrix} \text{COO C}_2\text{H}_5 \\ \text{S} \diagdown \\ \text{S} \diagup \\ \text{COO C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{C}_2\text{H}_4$ zukommt.

II. Darstellung des Disulfäthylendisulfodicarbonsäureäthyläthers:



Ich erhielt diese Verbindung durch Einwirkung von Aethylenbromid auf xanthogensaures Kalium in alkoholischer Lösung.

Der Versuch verlief ähnlich dem im Vorigen beschriebenen, nur geht die Einwirkung dieser beiden Substanzen augenblicklich, unter mässiger Erwärmung, vor sich, und ist schon nach kurzer Zeit beendet.

Auch hier schied sich ein reichlicher Niederschlag von Bromkalium ab, und aus der durch Filtration davon getrennten alkoholischen Flüssigkeit wurde durch viel Wasser ein Oel abgeschieden; es erstarrte jedoch sofort zu einer gelben Krystallmasse. Dieselbe wurde von anhängendem Wasser durch Pressen zwischen Fließpapier

thunlichst befreit, und aus Aether umkrystallisirt. Beim raschen Verdunsten wird die Verbindung in langen weissen seideglänzenden Nadeln, bei allmählich geleiteter KrySTALLISATION in wohl ausgebildeten, stark Licht brechenden, rhombischen Tafeln erhalten; dieselben sind in Wasser unlöslich, aber löslich in Alkohol und Aether. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 42°.

Die von mir durch Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd angestellten Elementaranalysen fielen anfänglich zu hoch aus, während, nachdem der Aether wiederholt umkrystallisirt worden, die auf gleiche Weise ausgeführte Elementaranalyse folgendes Resultat ergab:

0,9860 Grm. Substanz = 1,2800 CO₂ und 0,4500 H₂O, entsprechend 85,405 pCt. C und 5,071 pCt. H.

Die wie im Vorigen ausgeführten Schwefelbestimmungen ergaben:

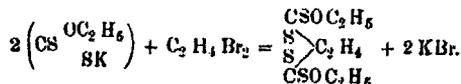
I. 0,5845 Grm. Substanz gaben 1,9480 BaSO₄, entsprechend 47,327 pCt. S.

II. 0,6090 Grm. Substanz gaben 2,1050 BaSO₄, entsprechend 47,454 pCt. S.

Die Formel $\begin{matrix} \text{CSO C}_2\text{H}_5 \\ \text{S} \end{matrix} > \text{C}_2\text{H}_4$ verlangt:

		Berechnet.	Gefunden.
C ₈	96	35,555	35,405
H ₁₄	14	5,185	5,071
S ₄	128	47,407	47,327 u. 47,454
O ₂	32	11,852	—
	270	99,999	

Die Einwirkung von Aethylenbromid auf xanthogen-saures Kalium vollzieht sich daher nach der Gleichung:



Zur Feststellung der Constitution dieses neuen Aethers wurde derselbe noch nachstehenden Einwirkungen unterworfen:

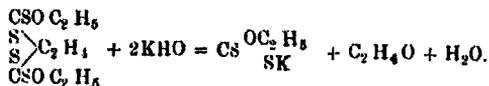
1. Verhalten gegen Kalihydrat.

Beim Mischen einer ätherischen Lösung der neuen Verbindung mit einer concentrirten Lösung von Kaliumhydroxyd in absolutem Alkohol erhält man nach kurzer Zeit eine krystallisirte Masse, welche sich, nachdem sie mit Alkohol gewaschen, einestheils durch die angestellten Kaliumbestimmungen, andertheils durch die damit ausgeführten qualitativen Reactionen, als xanthogensaures Kalium erwies.

Mehrere Kaliumbestimmungen ergaben im Mittel 24,779 pCt. Kalium, während $\text{CS} \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SK} \end{matrix}$ 24,375 pCt. verlangt.

In der von dem Niederschlage getrennten alkoholischen Flüssigkeit wurde Aethylenoxyd durch Fällung mit Eisenoxyd- und Kupferoxydsalzlösungen nachgewiesen.

Der Vorgang der Einwirkung von alkoholischem Kali auf den neuen Aether lässt sich daher nach folgender Gleichung verlaufend annehmen:

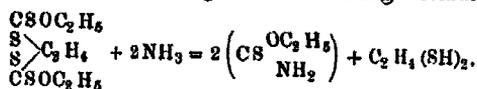


2. Verhalten gegen Ammoniak.

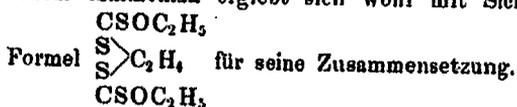
Beim Mischen einer ätherischen Lösung der oben genannten neu erhaltenen Verbindung mit überschüssiger alkoholischer Ammoniaklösung zeigte sich anfänglich keinerlei Einwirkung beider Substanzen auf einander; auch war äusserlich keine Veränderung des Gemisches wahrnehmbar, nachdem dasselbe in einem verschlossenen Gefässe längere Zeit sich selbst überlassen worden war. Es wurde daher das Gemisch auf dem Wasserbade vorsichtig verdunstet, und dabei, neben einem öligen Rückstande, der sich als Aethylensulphydrat erwies, ein schöner krystallinischer Körper erhalten, welcher, nachdem er aus Alkohol umkrystallisirt worden, sich als Xanthogenamid zu erkennen gab.

Mehrere Verbrennungsanalysen ergaben im Mittel 34,458 pCt. C und 7,121 pCt. H, während $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ 34,285 pCt. C und 6,86 pCt. H verlangt.

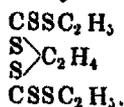
Die Einwirkung von alkoholischer Ammoniaklösung dürfte daher wohl nach folgender Gleichung verlaufen:



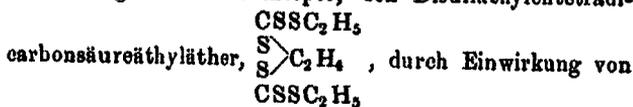
Aus der Bildungsweise dieses neuen Aethers sowohl, als auch aus den angeführten Zersetzungsprodukten desselben mit alkoholischem Kaliumhydroxyd und alkoholischem Ammoniak ergibt sich wohl mit Sicherheit die



III. Darstellung des Disulfäthylentetrasulfocarbonsäureäthyläthers:



Ich habe schliesslich auch den letzten der drei in Aussicht genommenen Körper, den Disulfäthylentetradisulfocarbonsäureäthyläther,



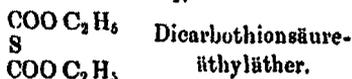
auf eine alkoholische Lösung von äthyltrisulfocarbonsäurem Kalium darzustellen versucht. Neben Bromkalium wurde durch Zusatz von Wasser auch hier ein gelbes Oel abgeschieden, dessen Analysen auf die erwartete Formel schliessen liessen. Indess gelang es mir einerseits nicht, wie ich schon oben bemerkte, völlig reines äthyltrisulfocarbonsäures Kalium zu erhalten, andererseits war der Geruch des Reactionsproduktes so penetrant und

ekelerregend, dass ich eine gründlichere Untersuchung dieses Körpers vorläufig verschieben musste.

Es möge mir schliesslich gestattet sein, die bisher bezüglich ihrer Darstellung, Eigenschaften und Reactionen beschriebenen Körper zur leichteren Uebersicht nochmals zusammenzustellen und damit noch einige kurze theoretische Bemerkungen zu verbinden.

Die betrachteten Dicarbonsäureäther vertheilen sich, je nachdem die beiden äthylirten Carboxylgruppen durch ein Atom Schwefel, zwei unter sich gebundene Schwefelatome, oder endlich durch zwei mittelst Aethylen verbundene Schwefelatome zusammengehalten werden, auf drei Gruppen:

I.



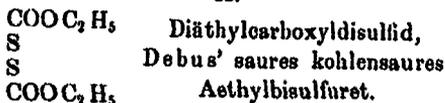
Durch Behandlung von Chlorkohlensäureäthyläther mit alkoholischer Lösung von Natriumsulfid;
(V. Meyer)

und



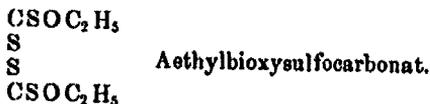
Durch Behandlung von xanthogensaurem Kalium mit Chlorkohlensäureäthyläther.
(W e l d e.)

II.



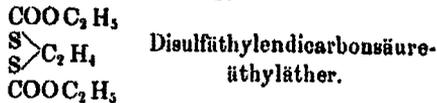
Durch Behandlung von B e n d e r'schem Salze mit Jod in alkoholischer Lösung;
(Debus)

und

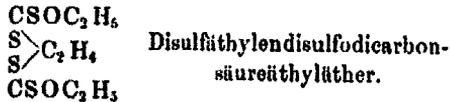


Durch Behandlung von xanthogensaurem Kalium mit Jod in alkoholischer Lösung.
(Desains.)

III.



Durch Behandlung von Bender'schem Salze mit
Aethylenbromid; (Welde)
und



Durch Einwirkung von Aethylenbromid auf xantho-
gensaures Kalium; (Welde)
und



Durch Behandlung von äthyltrisulfocarbonsaurem Ka-
lium mit Aethylenbromid. (Welde.)

Die merkwürdige Bildungsweise der sub II auf-
geführten Aether erinnert einigermaassen an die Reaction,
durch welche die unterschwefligsauren Salze in tetrathion-
saure übergeführt werden. Wie nämlich z. B. xanthogen-
saures Kalium, $\text{CS} \begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SK} \end{array}$, durch Jod in alkoholischer

Lösung in Aethylbioxysulfocarbonat, $\begin{array}{c} \text{CSOC}_2\text{H}_5 \\ \text{S} \\ \text{CSOC}_2\text{H}_5 \end{array}$, umge-
wandelt wird, so lässt sich in ähnlicher Weise die Um-
wandlung des unterschwefligsauren Natrons, $\text{SO}_2 \begin{array}{c} \text{ONa} \\ \text{S Na} \end{array}$ zu

tetrathionsaurem Natron, $\begin{array}{c} \text{SO}_2\text{ONa} \\ \text{S} \\ \text{SO}_2\text{ONa} \end{array}$ interpretiren, zumal

die Versuche von Bunte¹⁾ die hier gebrauchte Constitu-

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 7, 646.

tionsformel dieses Salzes sehr wahrscheinlich gemacht haben.

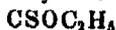
Sollte sich diese Parallele auch durch anderweitige Versuche über die Constitution der Tetrathionsäure als zutreffend erweisen, so könnte man in der Bildungsweise der sub I aufgeführten Aether einen Fingerzeig zur Erkenntniss der Constitution anderer Polythionsäuren finden, und füglich z. B. dem trithionsauren Natron



eine ähnliche Constitution, S , zuschreiben, wie sie



dem durch Behandlung von xanthogensaurem Kalium mit Chlorkohlensäureäthyläther erhaltenen Disulfodicarbothion-



säureäthyläther, S , zukommt.



In wieweit diese Vermuthungen sich bestätigen, sollen Versuche darthun, die soeben auf Anregung des Herrn Dr. Keil mit der dem Chlorkohlensäureäther entsprechenden Sulfonverbindung $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{matrix}$, und anderen Derivaten

des Sulfurylchlorids angestellt werden: so soll z. B. versucht werden, den Trithionsäureäthyläther durch Einwirkung von $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{matrix}$ auf Na_2S in alkoholischer Lösung

zu erhalten, eine Reaction, die der Bildung des von V.



Meyer erhaltenen Aethers, S vollkommen

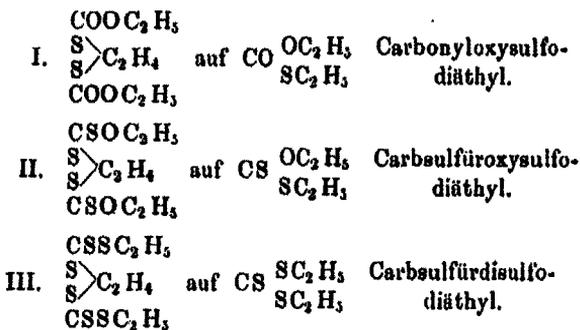


analog wäre.

Wie nahe schliesslich auch die sub III zusammengestellten Aether wenigstens ihrem äusseren Bau nach denen sub II verwandt erscheinen, so dürften dieselben doch ihrer Entstehung und ihrem Verhalten nach als gemischte Aethyl-Aethylen-Schwefelkohlenensäureäther anzusehen sein. Die drei gemischten Aether sind mit folgenden, durch Salomon¹⁾ besonders studirten einfachen Schwefelkohlenensäureäthyläthern zu vergleichen:

¹⁾ Inaugural-Dissertation 1873.

62 Aketorides: Produkte der Einwirkung



Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität
zu Leipzig, December 1876.

Ueber einige Produkte der Einwirkung von
rother rauchender Salpetersäure auf
Leuchtgas;

von

T. Aketorides.

Bei Anstellung der folgenden Versuche bin ich von der Voraussetzung ausgegangen, dass die in der rothen rauchenden Salpetersäure enthaltene Untersalpetersäure sich mit den ungesättigten Kohlenwasserstoffen des Leuchtgases vereinigen werde; auch lag die Vermuthung nahe, dass die Salpetersäure auf diese Kohlenwasserstoffe, sei es unter Bildung von Nitroverbindungen, sei es oxydirend einwirken werde. Diese Voraussetzungen sind durch meine Versuche zum Theil bestätigt worden, indem bei der in Rede stehenden Reaction einige Nitroverbindungen, wie auch Oxalsäure als Oxydationsprodukt, erhalten wurden.

Die Versuche habe ich in der Weise angestellt, dass in gut abgekühlte rothe rauchende Salpetersäure so lange

Leuchtgas¹⁾ geleitet wurde, bis eine braune Schicht sich abscheidet, und Krystalle sich abzusetzen beginnen. Beim Erwärmen der schweren Flüssigkeitsschicht entweicht Untersalpetersäure in Strömen, während gleichzeitig die Menge der Krystalle sich vermehrt. Durch Zusatz von Wasser zu der schwereren Schicht, welche zweifelsohne einen leicht zu Oxalsäure oxydirbaren Körper enthält, wird eine gelbe, nicht näher untersuchte Nitroverbindung abgeschieden. Die obigen Krystalle sind nach ihrem Verhalten gegen Chlorcalcium, sowie gegen conc. Schwefelsäure: Oxalsäure.

Die leichtere, stark nach Nitrobenzol riechende Flüssigkeitsschicht besteht wesentlich aus zwei Nitroverbindungen (zu etwa gleichen Volumen); nach ihren Siedepunkten (die eine siedet bei 205°, die andere bei 222°) und nach dem Geruch sind dieselben Nitrobenzol und Nitrotoluol. — Ausserdem wurde eine kleine Menge einer gegen 300° siedenden, wahrscheinlich vom Naphthalin abzuleitenden Nitroverbindung erhalten.

Um zu entscheiden, welche Gemengtheile des Leuchtgases zu Oxalsäure oxydirt werden, habe ich zunächst Benzol, Toluol und Xylol, und zwar jedes für sich als Dampf, mit Kohlensäure oder Wasserstoff gemengt, in rothe rauchende Salpetersäure geleitet; diese war demnach im Ueberschuss vorhanden. Aus Benzol wurde niemals Oxalsäure erhalten, wohl aber aus Toluol, sowie aus Xylol. Neben Oxalsäure entstehen aus beiden Kohlenwasserstoffen Nitroderivate, aus Toluol Nitrotoluol und eine bei 209° siedende Flüssigkeit, vielleicht Nitrobenzol, welches sich nach Elimination der Methylgruppe bilden kann; doch bedarf diese Vermuthung noch genauerer Prüfung.

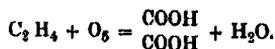
Nach Obigem geben also die Homologen des Benzols Veranlassung zur Bildung von Oxalsäure; aber auch das im Leuchtgase reichlich vorhandene Aethylen wird durch

¹⁾ Zur Bereitung des Leipziger, für diese Versuche verwandten Leuchtgases dienen westphälische und Zwickauer Steinkohlen, gemengt mit böhmischen Braunkohlen. Die procentische Zusammensetzung des Gases wurde nicht ermittelt.

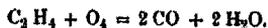
64 Akestorides: Produkte der Einwirkung etc.

Salpetersäure partiell zu Oxalsäure oxydirt. Ich habe die Einwirkung von rother, sowie von farbloser rauchender Salpetersäure auf reines Aethylen untersucht und reichliche Bildung von Oxalsäure beobachtet. Diese Reaction ist analog der Einwirkung des übermangansauren Kalis auf Aethylen (Berthelot).

Nach einer Angabe von Berthelot (in seinen „Nouvelles recherches sur les carbures pyrogenés et sur la composition du gaz de l'éclairage“) wird Aethylen nicht unmittelbar von Salpetersäure absorbirt. Ich habe zur Prüfung dieser Frage Aethylen in mit Glashahn gut verschliessbaren Röhren sowohl mit rauchender als mit gewöhnlicher starker Salpetersäure zusammengebracht. Nach längerem Stehen und öfterem Schütteln wird das Gas bis auf einen kleinen Rückstand absorbirt. Derselbe scheint Kohlenoxyd zu sein, mit wenig Untersalpetersäuredampf gemengt. Der grösste Theil des Aethylen wird durch Salpetersäure zu Oxalsäure und Wasser oxydirt nach der Gleichung:



Eine geringe Menge scheint eine unvollständige Verbrennung zu Kohlenoxyd und Wasser zu erleiden nach der Gleichung:



Der verbreiteten Annahme der leichten Zersetzbarkeit von Oxalsäure durch Salpetersäure (selbst verdünnte) glaube ich bestimmt widersprechen zu sollen; positive Versuche haben die Beständigkeit der Säure ergeben. Ich gedenke später darüber zu berichten.

Aus dem an schweren Kohlenwasserstoffen so reichen Petroleumgas (des Fabrik des Hrn. Prof. Dr. Hirzel entnommen) habe ich bei Einwirkung auf rothe rauchende Salpetersäure ausser einer grossen Menge Nitroverbindungen reine Oxalsäure gewonnen. Vielleicht lässt sich diese Reaction zur technischen Gewinnung von Nitroverbindungen verwerthen.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

Ueber den sogenannten Herapathit und ähnliche Acidperjodide;

von

S. M. Jørgensen.

(Fortsetzung.)¹⁾

IV. Perjodidseleniate.

Bei der Darstellung dieser Verbindungen ist es zweckmässig, die anzuwendende Jodwasserstoffsäuremenge nicht für sich, sondern zuvor mit der weingeistigen Jodlösung vermischt, zu der selensauren Lösung der Alkaloide zu setzen, sonst scheidet sich leicht Selen ab, durch Filtriren der heissen weingeistigen Lösung und Umkrystallisation übrigens leicht abtrennbar. Auch wenn man zur Jodbestimmung mit verdünnter schwefliger Säure behandelt, scheidet sich beim Stehen oftmals etwas Selen ab, welches vor dem Zusatz des Silbernitrats abzufiltriren ist. Zur Selenbestimmung wurden die Verbindungen wie zur Jodbestimmung in Lösung gebracht, etwa abgeschiedenes Selen auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filtrum abfiltrirt, aus dem Filtrate das Alkaloid durch wenig überschüssiges Ammoniak abgeschieden, die filtrirte, durch einige Tropfen schwacher Salzsäure schwach angesäuerte Flüssigkeit stark eingeengt, dann wie gewöhnlich durch Erwärmen mit Salzsäure und durch schweflige Säure das Selen reducirt und auf oben erwähntem, das schon früher ausgeschiedene Selen haltendem Filtrum gesammelt.

Selensäureherapathit.



Diese Verbindung wird sehr leicht aus den berechneten Mengen der Bestandtheile in heisser weingeistiger Lösung erhalten. Sie ist dem gewöhnlichen Herapathit

¹⁾ Fortsetzung der Bd. 14, S. 387 abgebrochenen Abhandlung.

66 Jørgensen: Ueber den sogenannten Herapathit

zum Verwecheln ähnlich und mit diesem isomorph. Gewöhnliche Combination: $\infty \bar{P}Co . \bar{P}Co . OP . \bar{P}Co : \bar{P}Co = 64^\circ$ (7 Messungen). Optisches Verhalten: $\parallel \infty \bar{P}Co$ undurchsichtig (bei sehr dünnen Blättern dunkel bräunlich violett), + schwach grünlich gelb (bei sehr dünnen Blättern fast ganz farblos). Gekreuzte, sehr dünne Blätter zeigen die schneidende Fläche rothbraun. Beim Trocknen neben Vitriolöl verliert das Salz unter Dunkelwerden alles Wasser. Analysen des so getrockneten Salzes ergaben:

	Rechn.	Gefunden.	
		a.	b.
Se	9,50	9,26	—
J	30,54	30,24	—
Freieres Jod	20,86	20,80	20,2

Das Salz ist fast nicht in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Weingeist löslich, jedoch schwerer löslich als die Schwefelsäureverbindung. Weder Schwefelkohlenstoff, Chloroform noch Aether werden beim Schütteln oder Erwärmen damit gefärbt. Die heisse weingeistige Lösung liefert, mit Quecksilber geschüttelt, keine Spur Quecksilberjodür, sondern ein farbloses Jodid doppelsalz, kaum von dem, welches die Schwefelsäureverbindung bildet, zu unterscheiden. Die Blätter sind von $\infty \bar{P}Co . \bar{P}Co$ begrenzt. $\bar{P}Co : \bar{P}Co$ gef. = 107° .

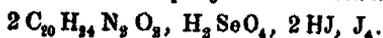
Versetzt man die heisse weingeistige Lösung des Selenensäureherapathits mit Jodtinctur, so scheiden sich bronzegelbe flache Nadeln ab, gewöhnlich rectangulär, jedoch auch durch $\infty \bar{P}Co . \bar{P}Co . \frac{1}{3} \bar{P}Co$ begrenzt. $\infty \bar{P}Co : \bar{P}Co$ gef. = 146° , $\frac{1}{3} \bar{P}Co : \bar{P}Co$ gef. = $159,5^\circ$. Optisches Verhalten: $\parallel \infty \bar{P}Co$ undurchsichtig, + hellgelb. Sie entsprechen aller Wahrscheinlichkeit nach dem 3ten Chininperjodidsulfat. Auch enthalten sie 27,8 Proc. freieres Jod (Rechn. für das dem 3ten Chininperjodidsulfat entsprechende Seleniat = 27,86).

Wird dieses Salz in heissem Weingeist gelöst, so krytallisirt beim Erkalten eine olivengraue, halb metallisch

glänzende Verbindung, dem 2ten Chininperjodidsulfat zum Verwechseln ähnlich.

Fügt man zu der Mutterlauge vom 8ten Chininperjodidseleniat eine ziemlich reichliche Menge Jodtinctur, so krystallisiren nach einigen Tagen Gruppen von centimeterlangen, fast schwarzen Nadeln mit einem Stich in's Grünliche, ohne Zweifel dem 7ten Chininperjodidseleniat entsprechend.

1tes Chinidinperjodidseleniat.



Aus den berechneten Mengen Selensäure, Jodwasserstoff und Chinidin, aber nicht hinreichendem Jod, krystallisirt dieses Salz leicht in rhombischen rothbraunen Prismen, dem entsprechenden Sulfat ganz ähnlich. Die Prismen sind oftmals flach und erscheinen dann als lange Blätter von $\infty \overline{P\infty} : \frac{3}{2} \overline{P\infty}$ begrenzt. $\frac{3}{2} \overline{P\infty} : \infty \overline{P\infty}$ gef. = 129,5 bis 131° (aus $\overline{P\infty}$ bei dem Sulfat berechnet sich $\frac{3}{2} \overline{P\infty} : \infty \overline{P\infty} = 130,9^\circ$). Optische Wirkung sehr schwach: || heller, + dunkler braun. — Das neben Vitriolöl getrocknete Salz verliert sehr wenig, 0,2 bis 0,25 Proc., an Gewicht bei 100°. Das bei dem Sulfat so eigenthümliche Decrepiationsphänomen habe ich hier nicht bemerkt.

Die Analysen ergaben:

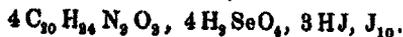
	Rechn.	Gefunden.
Se	5,07	5,00
J	48,94	48,78
Freieres Jod	32,63	32,40

Die Verbindung ist in kaltem Weingeist sehr schwer, in siedendem leichter, jedoch nicht leicht löslich. Weder kalter noch kochender Aether, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff färbt sich damit. Auch bildet die weingeistige heisse Lösung beim Schütteln mit Quecksilber kein Quecksilberjodür, sondern entfärbt sich und scheidet bei längerem Stehen ein Jodiddoppelsalz als Rosetten ziemlich grosser, gewöhnlich parallel zusammengewachsener, häufig

68 Jørgensen: Ueber den sogenannten Herapathit

rectangulärer, aber nicht gut ausgebildeter Prismen. Dieses Quecksilbersalz schmilzt nicht (wie das aus dem Sulfat gebildete) beim Erwärmen mit zur Lösung nicht hinreichendem Weingeist.

2tes Chinidinperjodidseleniat:



Wird ganz wie 2tes Chinidinperjodidsulfat und aus denselben relativen Mengen der Bestandtheile dargestellt. Die Krystalle sind auch in Masse dem Perjodidsulfat sehr ähnlich, nur etwas dunkler. Unter dem Mikroskop erscheinen sie als Blätter von $\overline{P\infty} \cdot \infty \overline{P\infty}$ begrenzt. Bei schnellem Erkalten abgeschieden zeigen sie auch OP. $\overline{P\infty} : \overline{P\infty}$ gef. = 103° (5 Messungen an 5 Krystallen). $\overline{P\infty} \cdot \infty \overline{P\infty}$ gef. = $128,75^\circ$ (2 Messungen an 2 Krystallen). Sie wirken sehr kräftig polarisirend: \parallel undurchsichtig, + hell olivengelb. Folgende, an dem neben Vitriolöl getrockneten Salz ausgeführte Analysen zeigen, dass dasselbe nicht mit 2tem Chinidinperjodidsulfat analog zusammengesetzt ist; sie entsprechen dagegen obiger Formel.

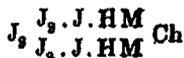
	Rechn.	Gefunden.	
		a.	b.
Se	8,95	8,80	—
J	46,77	46,47	—
Freieres Jod	85,98	86,00	86,2

Bezeichnet man den Atomcomplex $C_{10} H_{24} N_2 O_3 H$ $Se O_4 \cdot H$ mit M, $C_{20} H_{24} N_2 O_3$ mit Ch, so wird die Formel:



was eine Art Bestätigung in dem Verhalten der Verbindung gegen Weingeist findet. Sie löst sich nämlich in siedendem Weingeist, und diese Lösung kann bei ruhigem Stehen fast vollständig erkaltet werden ohne Abscheidung von Krystallen; beim Schütteln dagegen scheidet sich sofort ein fast schwarzes Krystallpulver aus, welches unter dem

Mikroskop als Rosetten ganz kleiner spitzer Nadeln erscheint, welche sehr kräftig polarisiren (|| hell olivengelb, + undurchsichtig) und die Zusammensetzung

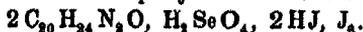


zu haben scheinen, wenigstens nach den paar Bestimmungen, auf welche ich wegen Mangel an Substanz beschränkt wurde.

	Rechn.	Gefunden.
J	44,52	44,64
Freieres Jod	88,42	88,60

2tes Cinchidinperjodidseleniat bildet beim Schütteln der weingeistigen Lösung mit Quecksilber und Quecksilberjodür und ein gelblich weisses Jodiddoppelsalz, in kaltem Weingeist schwer, in heissem leicht löslich, bei zur Lösung nicht hinreichendem heissem Weingeist weit unter dem Siedepunkt desselben zu hellgelbem Oel schmelzend, beim Erkalten der weingeistigen Lösung sich als verästete abgerundete Massen ohne Spur von Krystallisation abscheidend.

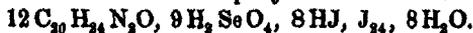
Cinchoninperjodidseleniat:



Wird ganz wie 3tes Cinchoninperjodidsulfat gebildet und ist diesem in jeder Beziehung ganz ähnlich. Die Analysen der neben Vitriolöl getrockneten Verbindung ergaben:

	Rechn.	Gefunden.
J	57,11	57,18
Freieres Jod	42,88	42,90

1tes Cinchonidinperjodidseleniat:



Auch diese Verbindung wird ganz wie das entsprechende Sulfat dargestellt, nur ist es nothwendig, die Krystalle mit Weingeist von 90° Tr. zu waschen. Beim Behandeln mit schwachem Weingeist (40—50 Proc. Tr.)

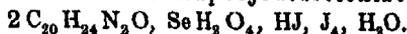
70 Jörgensen: Ueber den sogenannten Herapathit

werden sie nämlich sehr leicht schon in der Kälte unter Bildung der folgenden Verbindung zersetzt. In allen physikalischen Eigenschaften dem Sulfat ganz ähnlich, sind die Krystalle jedoch gewöhnlich weniger regelmässig ausgebildet, indessen findet man unschwer dieselben Formen wie beim Sulfat. $\overline{P}OO : \overline{P}OO$ gef. = $44,25^\circ$ (5 Mess. an 3 Kryst.), $\overline{P}OO : OP$ gef. = $112,25^\circ$ (4 Mess. an 3 Kryst.). Optisches Verhalten: \parallel undurchsichtig, + fast ganz farblos (schwach olivengrünlich). Die Verbindung färbt kaum Schwefelkohlenstoff. Die Analysen der neben Vitriolöl getrockneten ergaben:

	Rechn.	Gefunden.	
Se	7,71	7,50	—
J	44,10	44,25	—
Freieres Jod	33,08	33,80	33,50

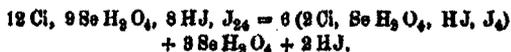
Es gelang mir nur dieses und das folgende Cinchonidinperjodidseleniat in reinem Zustande zu erhalten. Gemische dagegen, welche aller Wahrscheinlichkeit nach die dem 2ten und 3ten Cinchonidinperjodidsulfat entsprechenden Seleniate enthielten, habe ich oftmals beobachtet.

2tes Cinchonidinperjodidseleniat:



Wird das vorhergehende Salz längere Zeit mit schwachem Weingeist gewaschen oder unter Weingeist von 40° T. hingestellt, so wird es allmählich zu feinen gelben Nadeln verwandelt, welche sehr an 2tes Cinchonidinperjodidsulfat erinnern, bei näherer Untersuchung aber sich mit dem 4ten Cinchonidinperjodidsulfat analog zeigten. Sie werden auch nach kurzem Stehen erhalten, wenn man die vorhergehende Verbindung in siedendem Weingeist von 93° Tr. auflöst und mit dem gleichen Maass Wasser verdünnt. Die Nadeln lassen sich unverändert aus siedendem Weingeist umkrystallisiren und erscheinen dann bei langsamem Erkalten als rothbraune, glänzende Nadeln, in allen physikalischen Eigenschaften dem entsprechenden Sulfat ganz ähnlich. Der Process, bei welchem diese Ver-

bindung aus der vorhergehenden entsteht, ist eine einfache Abspaltung von Selensäure und Jodwasserstoff. Wenn $C_{10}H_{14}N_2O = Cl$, hat man:



Das Filtrat von dem neuen Perjodid ist in der That stark sauer, während es nur sehr wenig der neuen Verbindung gelöst hält. Durch Natriumhyposulfit lässt sich die Flüssigkeit entfärben und durch Normalnatron das Säureäquivalent bestimmen. Jedoch kann man, weil von sehr kleinen Grössen die Rede ist, kein sehr genaues Resultat erwarten. Bei Anwendung von etwa 4 Grm. der vorhergehenden Verbindung erhielt ich 7,6 Aeq. Säure in der Lösung statt 8 (dass ich 3,15 Com. normalen Natrons statt 3,33 verbrauchte, giebt vielleicht ein genaueres Bild von der Uebereinstimmung).

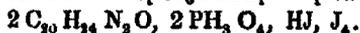
Das lufttrockne 2te Cinchonidinperjodidsulfat verliert neben Vitriolöl nur etwas hygroskopisches Wasser (0,4 Proc.). Das so getrocknete Salz verliert bei 100° 1 Mol. Wasser nebst sehr vielem Jod (12 bis 13 Proc. in 4 bis 5 Stunden, dann stetig, aber langsam mehr). Der Rückstand ist nach kürzerem Erwärmen olivengrünlich, wird aber bei weiterem Erwärmen wieder rothbraun. Er schmilzt theilweise unter siedendem Weingeist und löst sich theilweise, giebt aber nicht mehr Krystalle. Analysen des neben Vitriolöl getrockneten 2ten Cinchonidinperjodidseleniats:

	Rechn.	Gefunden.			
		a.	a.	b.	b.
Se	5,59	5,39	—	—	—
J	44,87	44,97	44,62	—	—
H ₂ O	1,27	—	—	1,81	1,87
Freieres Jod	35,90	35,80	36,00	36,00	—

Beim Schütteln mit Quecksilber entfärbt sich die heisse, weingeistige Lösung unter Bildung von Quecksilberjodür und einem Jodiddoppelsalz, von dem des entsprechenden Sulfats nicht zu unterscheiden.

V. Acidperjodide anderer Säuren.

Cinchonidinperjodidphosphat:

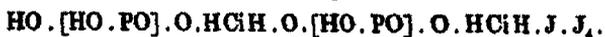


Diese Verbindung wird sehr leicht erhalten durch langsame Erkaltenlassen einer weingeistigen Lösung der Bestandtheile in den berechneten Mengen. Aus 8 Grm. reinen Cinchonidins gewinnt man mit Leichtigkeit mehr als 6 Grm. der Verbindung, welche nämlich sehr schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Weingeist löslich ist. Sie bildet schön dunkelbraune, diamantglänzende Nadeln von bläulichem Reflex und oftmals von mehreren Cm. Länge. Sie polarisiren das Licht, aber sehr schwach: || heller, + dunkler braun. Gewöhnlich sind sie $\infty \overline{P} \infty : \overline{P} \infty$ vor, wo $\overline{P} \infty$ nur partiell auftritt, so dass die flachen Nadeln als lange Parallelogramme erscheinen. $\infty \overline{P} \infty : \overline{P} \infty$ gef. = 100° (7 Mess. an 5 Kryst.). Das lufttrockne Salz verliert nichts neben Vitriolöl. Das so getrocknete ergab bei der Analyse ¹⁾:

	Rechn.	Gefunden.		
		a.	b.	c.
P ₂ O ₄	9,81	9,81	9,92	9,98
J	43,45	43,47	43,73	—
Freieres Jod	35,08	—	35,20	35,10

¹⁾ Die unter a aufgeführte Phosphorsäurebestimmung geschah, indem die Verbindung wie gewöhnlich durch ganz schwache schweflige Säure gelöst wurde; nach Abdampfen der schwefligen Säure wurde das Alkaloid grösstentheils durch sehr wenig überschüssiges Ammoniak abgeschieden, das Filtrat zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Salpeter geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst, mit Salzsäure bis zur Entfärbung gekocht, und die Phosphorsäure wie gewöhnlich nach Uebersättigen mit Ammoniak durch Chlormagnesiumammonium abgeschieden. Bei den unter b und c aufgeführten Bestimmungen wurde wie oben verfahren, das Filtrat vom Alkaloid aber zur Trockne auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand mit schwachem Ammoniak ausgezogen, das Filtrat mit Essigsäure übersättigt und mit Uranacetat gefällt. Der geglühte Niederschlag wurde im Tiegel in Salpetersäure gelöst, zur Trockne verdampft und wieder geglüht.

Rationelle Zusammensetzung daher:



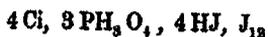
Die Verbindung enthält unverändertes Cinchonidin. Nach Zersetzung der in Wasser aufgeschlämmten Verbindung durch Schwefelwasserstoff lässt sich das Alkaloid leicht in reinem Zustande erhalten und mit allen seinen gewöhnlichen Eigenschaften. Aus dem daraus dargestellten Tartrat wurde wieder reines Cinchonidin gewonnen, das zur Darstellung eines Platindoppelsalzes diente. Letzteres verliert bei 100° getrocknet, nichts bei 198°. Nach Hesse¹⁾ soll dieses Salz zwar 1 Molekül Wasser bei 120° bis 130° verlieren, ich habe mich aber wiederholt vergewissert, dass das bei 100° getrocknete Salz wasserfrei ist. Das aus dem Perjodidphosphate gewonnene enthielt 27,42 Proc. Platin (Rechn. 27,50).

Das Perjodidphosphat färbt gar nicht Schwefelkohlenstoff, Chloroform oder Aether, weder in der Kälte, noch beim Sieden. Die heisse weingeistige Lösung giebt beim Schütteln mit Quecksilber viel Quecksilberjodür. Das Filtrat scheidet beim Erkalten und Stehen Rosetten kleiner, farbloser, seidenglänzender, gewöhnlich reetangulärer, ausgezeichnet doppelbrechender Blätter eines Quecksilberjodiddoppelsalzes ab.

Es giebt wenigstens noch ein Perjodidphosphat von Cinchonidin. Ein Präparat von nicht genauer bekannten Bildungsbedingungen (der Unterschied besteht sicher nur in einem veränderten Verhältniss der Bestandtheile, kaum in Concentration oder Temperatur) gab bei Umkrystallisation aus siedendem Weingeist dunkelbraune, diamantglänzende Blätter mit violettem Reflex, von demselben optischen Verhalten wie obiges Salz, aber von anderen Winkeln. $\infty \overline{\text{P}}\text{O} : \overline{\text{P}}\text{O}$ gef. = 142,5° (8 Mess. an 3 Kryst.). Auch die Zusammensetzung ist eine andere. Gefunden wurden 56,56 Proc. Jod und 42,5 Proc. freieres Jod, was ganz gut der Formel

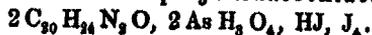
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 185, 325.

74 Jørgensen: Ueber den sogenannten Herapathit



entspricht (Rechn. 57,05 und 42,78); da aber die geringe Stoffmenge keine Phosphorsäurebestimmung gestattete, bedarf die Verbindung selbstverständlich erneuerte Untersuchung.

Cinchonidinperjodidarseniat:

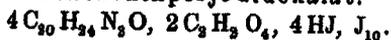


Wird ganz wie das entsprechende Phosphat erhalten und ist demselben vollständig ähnlich. Die braunen, diamantglänzenden Krystalle zeigen dasselbe optische Verhalten und dieselbe krystallographische Ausbildung. $\infty\overline{\text{P}}\infty : \overline{\text{P}}\infty$ gef. = 100° bis $100,5^\circ$ (8 Mess. an 7 Kryst.). Die Analyse ergab:

	Rechn.	Gefunden.
J	41,34	41,50
Freieres Jod	33,07	33,20

Gegen Quecksilber, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff verhält das Salz sich wie das Phosphat. Die Lösung in schwacher schwefliger Säure giebt, nach Kochen mit schwefliger Säure bis zur Reduction der Arsensäure, mit Schwefelwasserstoff gelbes Schwefelarsen, mit Schwefelammonium einen krystallinischen Niederschlag von Cinchonidin, und das Filtrat hiervon liefert mit schwacher Schwefelsäure auch Schwefelarsen.

Cinchoninperjodidoxalat:

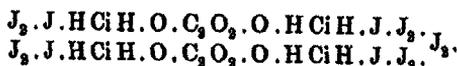


Wird 1 Mol. Cinchonin (3,08 Grm.) in 20 Cem. normaler Oxalsäure und Weingeist gelöst und eine weingeistige Lösung von 1 Mol. Jodwasserstoff und 3 At. Jod zugesetzt, so erhält man, wenn man nicht zu heisse Flüssigkeiten anwendet, diese Verbindung in schwarzen diamantglänzenden Prismen. Bei höherer Temperatur werden keine Krystalle erhalten oder diese sind doch mit einer theerähnlichen Substanz verunreinigt. Jedenfalls ist die Verbindung umzukrystallisiren, und auch hier ist es nöthig,

so verdünnte Flüssigkeit anzuwenden, dass die Krystallbildung erst in der Kälte oder beim Stehen eintritt. Die Krystalle sind anscheinend rhombische Prismen und Blätter, von $OP \cdot \infty P_{\infty} \cdot P_{\infty} \cdot 2P_{\infty}$ begrenzt. $P_{\infty} : \infty P_{\infty}$ gef. = 120 bis 120,5 (5 Mess. an 3 Kryst.); $2P_{\infty} : \infty P_{\infty} = 139,5^{\circ}$ bis 140° (4 Mess. an 3 Kryst.); $P_{\infty} : 2P_{\infty}$ gef. = 160 bis 161° . Gewöhnlich sind sie ganz undurchsichtig. Sehr dünne Blätter zeigen das optische Verhalten: \parallel dunkelbraun, \perp undurchsichtig. Das lufttrockne Salz verliert nichts neben Vitriolöl. Das so getrocknete ergab bei der Analyse¹⁾:

	Rechn.	Gefunden.	
		a.	b.
$C_3 H_5 O_4$	5,64	5,74	—
J	55,87	55,88	55,89
Freieres Jod	39,76	40,10	39,80

Rationelle Formel daher wahrscheinlich:



Das bei der Oxalsäurebestimmung abgeschiedene Cinchonin war in Aether unlöslich und gab mit Leichtigkeit glänzende Blätter des Trijodids. — Das Perjodidoxalat färbt kaum Schwefelkohlenstoff, selbst beim Kochen. Die weingeistige Lösung, mit Quecksilber geschüttelt, liefert Quecksilberjodür. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit liefert beim Erkalten wenig, beim Einengen bei niedriger Temperatur mehr Quecksilberjodiddoppelsalz als hellgelbe, undeutliche, abgerundete Körner.

¹⁾ Zur Oxalsäurebestimmung in dieser und der folgenden Verbindung wurde die Substanz wie zur Schwefelsäurebestimmung durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom Schwefel wurde auf dem Wasserbad bedeutend eingeeengt, und mit schwachem Ammoniak das Alkaloid niedergeschlagen. Das Filtrat hiervon wurde mit Essigsäure stark angesäuert und mit Chlorcalcium das Calciumoxalat gefällt. Letzteres, über der Gebläselampe weiss geglüht, lieferte gebrannten Kalk, aus dessen Gewicht die Oxalsäuremenge berechnet wurde.

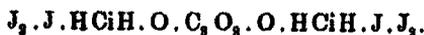
Cinchonidinperjodidoxalat:



Wird aus den berechneten Mengen der Bestandtheile, in heissem Weingeist gelöst, beim Erkalten als dünne, in Masse rothbraune Nadeln erhalten. Sie lassen sich unverändert umkrystallisiren und polarisiren kräftig: || gelb bis braun nach der Dicke, + braun bis undurchsichtig. Schwer in kaltem, weit leichter in heissem Weingeist löslich. Die Analyse der neben Vitriolöl getrockneten Verbindung ergab:

	Rechn.	Gefunden.
$C_{20}H_{24}O_4$	6,12	6,23
J	51,84	51,28
Freieres Jod	34,58	35,20

Rationelle Formel daher:



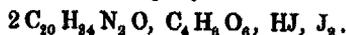
Das bei der Oxalsäurebestimmung abgeschiedene Cinchonidin zeigte alle Eigenschaften dieses Alkaloids und gab u. a. sehr schön das charakteristische Tartrat. Die heisse weingeistige Lösung des Perjodidoxalats gibt beim Schütteln mit Quecksilber keine Spur Jodür, wird aber vollständig unter Bildung eines Jodiddoppelsalzes entfärbt. Letzteres krystallisirt erst, wenn die Flüssigkeit fast völlig erkaltet, dann aber reichlich in besen-, feder- und garbenförmigen Gruppen feiner, blassegelber Nadeln.

Methylchininoxalate.

Obwohl meine Beobachtungen in dieser Beziehung sehr dürftig sind, werde ich dieselben mittheilen, da sie möglicher Weise späteren Beobachtern nützlich sein können. Methylchintrijodid, in heissem Weingeist gelöst und mit 1 Mol. Oxalsäure versetzt, liefert beim Erkalten glänzende, schwarze, undurchsichtige Prismen, die lufttrocken die Zusammensetzung $2C_{20}H_{24}N_2O_3 \cdot CH_2J$, $2C_2H_2O_4, J_2$ zu haben scheinen (gef. 10,1 Proc. $C_2H_2O_4$, 36,5 freieres Jod; Rechn. 10,3 und 36,95). Bei längerem

Stehen neben Vitriolöl erhalten sie sich aber theilweise unverändert, theilweise werden sie matt und bräunlich; sie sind daher kaum homogen. Die Mutterlauge giebt beim Zusatz von Jodtinctur diamantglänzende schwarze Prismen, wie es scheint, von der Zusammensetzung $2C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CH_3J$, $2C_2H_2O_4$, J_6 (gef. 54,15 Proc. Jod, 40,2 freieres Jod; Rechn. 54,22 und 40,66). Beim Versuch, diese Verbindung aus den berechneten Mengen der Bestandtheile darzustellen, erhielt ich indessen zuerst schwarze, glänzende, aber schlecht ausgebildete Prismen, welche 43,9 Proc. freieres Jod enthielten. Dieselben gaben bei Umkrystallisation besser ausgebildete, glänzende, schwarze Prismen, welche jedoch mehr Jod als die zuletzt angeführte Formel erfordert (gef. 42,4 und 42,2 Proc. freieres Jod, 9,38 $C_2H_2O_4$; Rechn. 40,66 und 9,61). Hiernach scheint es ausgemacht, dass mehrere Methylchininoxalate existiren, welche jedoch einander in physikalischen Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnissen sehr ähnlich sein müssen.

Cinchonidinperjodidtartrat:

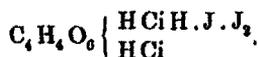


Zur Darstellung dieser Verbindung ist 1 Mol. Cinchonidin (3,08 Grm.) in wenigstens 2 Mol. Weinsäure, 1 Mol. Jodwasserstoff und etwa 100 Com. Weingeist von $98^\circ T.$ zu lösen und zu der heissen Flüssigkeit die Lösung von 1 At. Jod in Weingeist zu fügen. Beim Stehen krystallisiren dann schöne, ziemlich dünne, aber oft centimeterlange, diamantglänzende, rothbraune Prismen, welche unter dem Mikroskop parallel der Längsaxe stark gestreift erscheinen, und deren Enden durch flache Domen un deutlich modificirt sind. Sie sind in durchfallendem polarisirtem Licht in einer Richtung hellgelb, in der darauf senkrechten dunkel rothbraun, in keiner dieser Richtungen liegt aber die Längsaxe der Polarisationsenebene parallel. Sie verlieren neben Vitriolöl kein Wasser. So getrocknet ergaben sie bei der Analyse:

78 Jörgensen: Ueber den sogenannten Herapathit

	Rechn.	Gefunden.	
		a.	b.
C	45,99	—	45,69
H	4,79	—	4,85
J	83,19	83,07	—
Freieres Jod	22,18	21,95	22,10

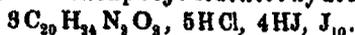
Nach Zersetzung der in Wasser vertheilten Verbindung durch Schwefelwasserstoff und Filtriren von abgetrenntem Schwefel wird durch Eindampfen, Erwärmen mit kohlensaurem Kali, Auswaschen und Trocknen des abgetrennten Alkaloids mit Leichtigkeit 80 bis 85 Proc. des in der Verbindung enthaltenen Cinchonidins erhalten. Beim Abdampfen der davon filtrirten, mit Essigsäure übersättigten Flüssigkeit und Fällung mit Weingeist gelingt es ebenfalls ohne Schwierigkeit, etwa 80 Proc. der Weinsäure der Verbindung in Form von Weinstein zu erhalten. Die rationelle Formel ist daher:



Die Verbindung färbt nicht Schwefelkohlenstoff, Chloroform oder Aether, weder in der Kälte noch beim Kochen. Beim Schütteln der heissen weingeistigen Lösung mit Quecksilber wird sie ohne Bildung von Quecksilberjodür entfärbt. Das Filtrat setzt beim Erkalten klare, farblose Prismen ab. Diese bestehen jedoch nicht aus einem Quecksilberjodiddoppelsalz, sondern aus weinsaurem Cinchonidin. Dagegen liefert das Filtrat von letzterem beim Verdampfen bei niedriger Temperatur ein Quecksilberdoppelsalz als ein gelbes Gummi. Das Perjodidtratartrat lässt sich nicht unverändert aus Weingeist umkrystallisiren; es krystallisirt zuerst weinsaures Cinchonidin, dann braune Prismen, wahrscheinlich eines anderen Perjodids.¹⁾

¹⁾ Ich habe versucht, ein bernsteinsaures Methylchininperjodid darzustellen, aber ohne Erfolg. Angewandte Verhältnisse: 2 Mol. Methylchininjodid, 1 Mol. Bernsteinsäure, 4 At. Jod, und 2 Mol. Methylchininjodid, 1 Mol. Bernsteinsäure und 1 At. Jod. In beiden Fällen wurden schöne diamantglänzende Prismen erhalten. $\overline{POO} : \infty \overline{POO}$ gef. = 57 bis 58°. ¶ dunkelbraun bis undurchsichtig, + hellgelb bis braun.

ites Chininperjodidchlorhydrat.



Wenn man reines (besonders auch schwefelsäurefreies) Chinin mit sehr überschüssiger schwacher Salzsäure und mit Weingeist erwärmt und zu der Lösung 4 At. Jod (auf 1 Mol. Chinin) in heisser weingeistiger Lösung setzt, so krystallisirt bald dieses Perjodid als schwarzgrüne, flache metallglänzende Nadeln; sie sind mit schwachem Weingeist zu waschen. Die gewöhnlich stark gefärbte Mutterlauge scheidet beim Verdünnen mit der Waschlüssigkeit und 24stündigem Stehen einen weiteren erheblichen Antheil derselben Verbindung ab. Gewöhnlich sind die Nadeln rechteckig. Nicht selten tritt auch $\overline{P}CO$ auf, doch fast immer nur partiell, so dass die flachen Nadeln als Parallelogramme erscheinen. Gewöhnlich sind die Ränder nicht sehr scharf. $\overline{P}CO : CO\overline{P}CO$ gef. = 120° bis $120,5^\circ$. Die Krystalle polarisiren kräftig: \parallel braun, bei dünnen Blättern hell braungelb, + undurchsichtig. Analysen der neben Vitriolöl getrockneten Verbindung ergaben:

	Rechn.	Gefunden.			
		a.	b.	b.	b*.
Cl	6,05	5,70	6,38	6,49	6,81
J	60,55	61,57	60,18	59,49	60,27
Freieres Jod	48,23	42,90	48,10	—	—

1 Mol. löste bei Digestion mit Weingeist und Thalliumjodür sehr leicht 4,90 und 5,00 Mol. des letzteren (Rechn. 5).

Das unter b* analysirte war aus der Mutterlauge 2ter Darstellung erhalten.

Bei Bestimmung des freieren Jods mittelst Weingeist und Natriumhyposulfit zeigte sich hier die eigenthümliche Erscheinung, dass sich die entfärbte Flüssigkeit beim

Sie enthielten 85,2 und 85,1 Proc. freieres Jod und sind daher aller Wahrscheinlichkeit nach nur das Trijodid (Rechn. 85,26). Zwar habe ich nie obige Form bei demselben erhalten, nur $\overline{P}CO : \overline{P}CO = 184,5^\circ$. Dann wird aber obige Form $\frac{3}{2} \overline{P}CO : CO\overline{P}CO$ (Rechn. 570, 50').

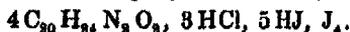
Stehen wieder färbte, wahrscheinlich durch Luftzutritt; wieder durch Natriumhyposulfit entfärbt, färbte sie sich von Neuem, bis so viel Natriumhyposulfit zugesetzt war als etwa 50 Proc. Jod entsprach; dann nicht mehr oder doch äusserst langsam, wie es bei mehreren dieser Verbindungen geschieht. Die natürliche Erklärung dieses eigenthümlichen Verhaltens ist wohl darin zu suchen, dass die Verbindung ein übersaures Chininsalz enthält. Durch das Natriumhyposulfit wird Jodnatrium gebildet, die mehr als 2 Mol. auf 1 Mol. Chinin vorhandene Säure (Salzsäure) treibt den Jodwasserstoff aus, letzterer wird durch Luftzutritt oxydirt, beim Versetzen mit Natriumhyposulfit wird das frei gewordene Jod wieder in Jodkalium übergeführt, und dieses Spiel wiederholt sich, bis Chininsalz mit 2 Mol. Säure entstanden, und vielleicht noch ein wenig weiter. Unter diesen Umständen wird schliesslich so viel Natriumhyposulfit verbraucht, als $10 + 8 = 18$ At. Jod entsprechen. Dass ca. 18,5 At. gefunden, kann nicht überraschen, da die Wirkung in der sauren Flüssigkeit wohl etwas weiter geht bei solchen Versuchen, die mehrere Tage in Anspruch nehmen.

Es scheint schwer, eine rationelle Formel dieser Verbindung zu geben, ohne entweder anzunehmen, ein Chlormolekül könne auch zweiwerthig auftreten, eine Annahme, für welche die zahlreichen Doppelchloride auch zu sprechen scheinen, oder dass die Formel dieser Verbindung von der aller vorhergehenden, so ungemein ähnlichen, ganz verschieden sei. Dass das Salz unverändertes Chinin enthält, habe ich auf gewöhnliche Weise constatirt.

Das 1te Chininperjodidchlorhydrat löst sich leicht auch in kaltem Weingeist, überaus leicht in heissem. Die heiss gesättigte Lösung ist in einer Schicht von 0,8 Cm. völlig undurchsichtig. Beim Erkalten oder Verdünnen mit ein wenig Wasser krystallisirt die Verbindung unverändert. Das reine Salz färbt nicht oder kaum sichtbar kalten Schwefelkohlenstoff, kochender färbt sich deutlich, obwohl nicht stark. Aether wird in der Kälte nicht, und auch beim Kochen nur äusserst schwach gefärbt. — Die wein-

geistige Lösung wird durch die gewöhnlichen Reductionsmittel entfärbt, durch Quecksilber unter Bildung von viel Jodür. Das Filtrat hiervon liefert bei freiwilligem Verdunsten ein Quecksilberjodiddoppelsalz als gelber amorpher Gummi. In derselben Form, nur dunkler gefärbt, erscheint das Thalliumjodiddoppelsalz.

2tes Chininperjodidchlorhydrat:



Lässt man die verdünnte Lösung von Chinin in 8 Mol. Salzsäure mit 8 Mol. Jodkalium versetzt unter Luftzutritt stehen, so scheiden sich bald, schon nach 24 Stunden, hellbraune Krystalle ab, deren Menge im Verlauf einiger Wochen sich sehr erheblich vermehrt. Sie werden abfiltrirt — die filtrirte Flüssigkeit liefert beim Stehen mehr derselben Verbindung — möglichst schnell, am besten unter Druck, mit kaltem Wasser gewaschen, zwischen Papier gepresst und im Vacuum getrocknet. Die Krystalle polarisiren das Licht, aber nur schwach. Die Farbenänderung ist nur bei einer gewissen Dicke der Platten sichtbar. Die Analysen ergaben:

	Rechn.	Gefunden.			
C	87,59	86,90	87,10	—	—
H	4,07	4,88	4,59	—	—
Cl	4,18	4,00	4,00	3,50	4,50
J	44,75	44,20	48,70	44,50	44,30
Freieres Jod	19,89	19,20	20,00	—	—

Die Verbindung enthält unverändertes Chinin.

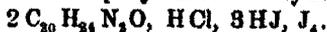
Sie löst sich leicht in Weingeist, lässt sich aber daraus nicht umkrystallisiren, auch bei freiwilligem Verdunsten liefert die Lösung nur eine theerähnliche Masse. Die weingeistige Lösung wird durch die Reductionsmittel entfärbt, durch Quecksilber unter Bildung eines Jodiddoppelsalzes, das in kaltem Weingeist schwer, in heissem sehr leicht löslich ist, daraus aber beim Erkalten amorph und ölig ausfallend.

Das Perjodidchlorhydrat schmilzt unter siedendem

82 Jørgensen: Ueber den sogenannten Herapathit etc.

Wasser unter Entwicklung von Joddämpfen. Trocken kann es weit über 100°, ohne zu schmelzen, erhitzt werden.

Cinchoninperjodidchlorhydrat:



Verfährt man wie bei Darstellung der vorhergehenden Verbindung, aber bei Anwendung von Cinchonin, so dauert es sehr lange, bevor sich Krystalle bilden. Nach einigen Wochen sieht man aber solche, und nach ein paar Monaten haben sich gewöhnlich ziemlich reichlich, oftmals centimeterlange, rechteckige, braune, glänzende Prismen abgeschieden, mit kaltem Wasser zu waschen und im Vacuum zu trocknen. Optisches Verhalten: || hellbraungelb, + dunkelbraun bis undurchsichtig. Schmelzpunkt 96 bis 97°. Die Analysen ergaben:

	Rechn.	Gefunden.				
C	81,08	80,7	—	—	—	—
H	8,37	8,7	—	—	—	—
Cl	2,30	2,6	2,8	2,5	} 59,7	59,8 1)
J	57,55	57,2	57,2	57,5		
Freieres Jod	82,89	88,5	88,6	—	—	—

Die Verbindung enthält Cinchonin. Sie löst sich äusserst leicht in Weingeist. Diese Lösung wird durch die Reduktionsmittel entfärbt, durch Quecksilber ohne Abscheidung von Jodür. Das dabei entstehende Quecksilberjodiddoppelsalz lässt sich nur als blassgelbes Oel erhalten.

Die zwei letzten Verbindungen sind schon von 1869, sind aber nur vorläufig²⁾ beschrieben, weil sie natürlich unter die Acidperjodide gehören.

Kopenhagen, polytechnische Lehranstalt,

December 1876.

(Wird fortgesetzt.)

1) Bei den zwei letzten Analysen sind die Silberniederschläge gewogen und unter der Voraussetzung, dieselben enthalten auf 1 Atom Chlorsilber 7 At. Jodsilber, berechnet.

2) Ber. Berl. chem. Ges. 2, 462, wo die Formel der Chininverbindung durch Druckfehler falsch angegeben.

Ueber Metallglyceride;

von

J. Puls.

Unsere Kenntnisse von dem Verhalten des Glycerins zu den Metalloxyden sind im Ganzen als spärliche zu bezeichnen. Zwar macht bereits Scheele¹⁾ darauf aufmerksam, dass Glycerin Bleioxyd löst, Chevreul²⁾, dass es Baryt, Strontian und Kalk, Pelouze³⁾, dass entwässertes Glycerin Kali und Natron in bedeutender Menge aufnimmt, jedoch einige genauere Untersuchungen sind erst in neuerer Zeit geliefert worden. So erhielt H. Schiff⁴⁾ durch Erwärmen gleicher Aequivalente Glycerin und arseniger Säure ein dickflüssiges, beim Abkühlen erstarrendes und bei 0° ein durchscheinendes, der dicken Leimgallerte ähnliches Oel, äusserlich den Fetten ähnlich, aber in Wasser löslich.

P. Schottländer⁵⁾ beobachtete bei Einwirkung von Kaliumpermanganat auf eine Mischung von Glycerin und Natronlauge das Entstehen eines scharlachrothen Niederschlages, ein Diglycerin-Natrium-Manganit, welches der Formel $(C_3H_5)_2Na_2MnO_6$ entspricht.

Die Versuche, ähnliche Manganverbindungen mit anderen Metallen herzustellen, hatten keinen Erfolg, nur Strontianhydrat ergab eine unlösliche gelbe Verbindung, ein Triglycerin-Strontium-Manganit von der Formel $(C_3H_5)_3SrMnH_3O_6$.

Schliesslich ist noch zu erwähnen das Mononatriumglycerinat von E. Letts⁶⁾, auf welches ich noch später zurückkomme.

1) Opuscula II, S. 175.

2) Recherches sur les corps gras, S. 209.

3) Ann. ch. phys. 68, 20.

4) Ann. Chem. Pharm. 118, 86.

5) Dasselbat 155, 280.

6) Ber. Berl. chem. Ges. 5, 159.

In Anbetracht dieser wenigen Untersuchungen erschien es mir wünschenswerth, einige weitere Versuche anzustellen. Das mir zur Verfügung stehende Glycerin, welches von jeder Verunreinigung frei war, enthielt 10% Wasser; von diesem wurde es durch Erhitzen bei 150° befreit. Eine höhere Temperatur anzuwenden war nicht möglich, da Glycerin, über 160° erhitzt, sich stark braun färbt. Das Entwässern wurde so lange fortgesetzt, bis das specifische Gewicht des Glycerins constant gefunden wurde. Dasselbe beträgt bei 18,2° 1,2680, welche Zahl mit der von Mendelejew¹⁾ gefundenen 1,2686 hinreichend übereinstimmt, um das Glycerin als wasserfrei zu betrachten. Eine gelbliche Färbung des Glycerins bei 150° war nicht zu vermeiden; diese auf einer höchst geringen Zersetzung des Glycerins beruhende Erscheinung rührt nicht von der Einwirkung der Luft her, denn sie tritt auch ein, wenn das Entwässern in einer Atmosphäre von Kohlensäure vorgenommen wird.

I. Kalium-Eisen-Glycerid.

Zur Darstellung desselben diente eine salpetersäurefreie Eisenchloridlösung, die in einem Cc. 0,0988 Fe und 0,1877 Cl, demnach keine freie Salzsäure enthielt. Die fast chlorfreie Kalilauge enthielt im Cc. 0,2725 K₂O. Aus diesen Zahlen ergibt sich die hinzugefügte Wassermenge. Das wasserfreie, abgewogene Glycerin wurde mit der erforderlichen Quantität von Eisenchlorid und Kali versetzt, und nach gehörigem Vermischen wurden die Lösungen in einer kohlensäurefreien Atmosphäre aufbewahrt. Die Bestimmung des vom Glycerin durch Kali gelösten Eisenoxyds war wegen des merkwürdigen Verhaltens dieser Lösungen nicht möglich, weil nämlich aus ihnen sich das Eisenoxyd plötzlich auszuscheiden begann, ohne dass irgend welche Gründe dafür vorgelegen hätten. Nach einer bestimmten Zeit war alles Eisenoxyd gefällt oder, richtiger gesagt,

¹⁾ Compt. rend. 50, 52.

geronnen; eine Erscheinung, die mit dem Gerinnen des Blutes grosse Aehnlichkeit hat. Concentrirte Lösungen dieser Verbindung sind tief kirschroth und werden durch Erhitzen nur zum Theil gefällt, verdünnte dagegen vollständig. Kohlensäure ruft immer völlige Fällung des Eisenoxyds hervor, die Wirkung des Schwefelkaliums dagegen kann durch relativ viel Glycerin vollständig gehindert werden. Es ist gleichgültig, welche Eisenverbindung man nimmt; alle bieten dieselbe Erscheinung dar, selbst frisch gefälltes phosphorsaures Eisenoxyd wird vom Glycerinkali aufgenommen und fällt bei längerem Stehen wieder aus. Diese Fähigkeit, phosphorsaures Eisenoxyd durch Kali zu lösen, hat das Glycerin mit der Weinsäure gemein.

Dampft man diese Lösungen, aus denen durch Erhitzen zum Sieden Eisenoxyd gefällt wird, bis zur völligen Vertreibung des Wassers ein, so scheinen sie dadurch gar nicht verändert zu sein. Sie lösen sich wieder in wenig Wasser schnell und vollständig und haben die Fähigkeit, spontan zu gerinnen, nicht verloren.

Da die directe Bestimmung des von Glycerin gelösten Eisenoxyds nicht ausführbar ist, so wurde die Frage, wie viel Eisenoxyd gelöst werden könne, in der Art zu entscheiden versucht, dass man strebte, klare Lösungen genannter Substanzen zu erlangen. Die letzteren wurden im Verhältnisse ihrer Molekulargewichte angewandt.

Beim Zusammenbringen gleicher Molekulargewichte ist gar keine Einwirkung zu beobachten, letztere erfolgt erst beim Verhältnisse von Glycerin zu Eisenoxyd und Kali, wie 3 : 1 : 1. Eine in dieser Art bereitete Lösung ist sofort ganz klar, wird aber nach einiger Zeit vollständig wieder gefällt. Verdünnt man diese Lösung mit kohlenstoffsaurem Wasser um das Hundertfache, so ist nach acht Stunden, bei Verdünnung auf das Zehnfache nach dreissig Stunden das Eisenoxyd gefällt. Je concentrirter demnach die Lösung ist, desto langsamer geschieht die Fällung.

Um zu entscheiden, ob durch Zusatz von mehr Glycerin die Fällung verhindert werden könne, wurden Lö-

sungen im Verhältnisse von 6:1:1 bereitet; diese waren erst nach zwei Monaten gefüllt. Verdoppelte man das Glycerin, also zum Verhältnisse von 12:1:1, so war nach fünf Monaten noch keine Veränderung zu bemerken. Durch Erhöhung des Zusatzes von Glycerin wird demnach das Gerinnen aufgeschoben.

Es war von Interesse festzustellen, welches das Maximum an Eisenoxyd ist, das von drei Molekülen Glycerin gelöst werden kann, und wie viel Kali zu diesem Zwecke zuzufügen sei.

Bereitet man eine Lösung im Verhältnisse der Molekulargewichte von Glycerin zu Eisenoxyd und Kali wie 3:2:1, so wird alles Eisenoxyd gelöst, in demselben Momente aber hat die ganze Lösung eine so feste Consistenz angenommen, dass man das die ursprüngliche Lösung enthaltende Gefäss umkehren kann, ohne dass etwas herausfällt. Eine im Verhältnisse von 3:2:2 bereitete Lösung erhält sich gegen sechs Stunden. Der Zusatz von Kali hindert demnach auch die Gerinnung.

Erhöht man die Menge des Eisenoxyds noch um ein Molekül, so dass das Verhältniss von Glycerin zu Eisenoxyd und Kali 3:3:1 beträgt, so ist gar keine Einwirkung zu bemerken, das Eisenoxyd bleibt so gefüllt, als wenn das Glycerin gar nicht zugegen wäre. Beim Verdoppeln der Kalimenge, d. h. beim Verhältnisse von 3:3:2 kommt sofort eine klare Lösung zu Stande, sie geht jedoch beinahe in demselben Momente, in welchem sie entstanden ist, in den festen Zustand über. Dasselbe gilt von den Verhältnissen 3:3:3, 3:3:4 und 3:3:5. Die Dauer der Existenz dieser Lösungen ist unbedeutend länger als die der vorhergehenden. Bei den Verhältnissen 3:4:3 und 3:4:5 war keine Einwirkung zu bemerken.

Aus den oben beschriebenen Versuchen, die betreffenden Verbindungen von Glycerin mit Eisenoxyd und Kali auf synthetischem Wege darzustellen, ergeben sich zwei charakteristische Verbindungen: die eine ist hervorgegangen aus dem Verhältnisse 3:2:1, weil hier das eine Molekül Kali das Minimum ist, durch welches das Eisenoxyd

gelöst wird; die andere aus dem Verhältnisse 8 : 3 : 2, in welchem das Glycerin durch möglichst wenig Kali das Maximum an Eisenoxyd gelöst hat. Wie schon bemerkt, waren diese zwei Lösungen von auffallend kurzer Dauer. In allen übrigen Fällen ist entweder eine das Minimum überschreitende Menge Kali genommen worden, oder es hat gar keine Einwirkung stattgefunden. Denkt man sich das Gelöstwerden von Eisenoxyd durch Glycerin mittelst Kali darauf beruhend, dass die Wasserstoffatome des Glycerins durch die entsprechenden Atome der beiden Metalle vertreten werden, so sind in diesen beiden Fällen mehr Wasserstoffatome im Glycerin durch die beiden Metalle substituirt worden, als der bisherigen Annahme, dass ein Molekül Glycerin drei vertrittbare Wasserstoffatome besitze, entspricht.

Das freiwillige Gerinnen der Glycerin-Eisenoxyd-Kalilösung lässt sich am besten bei einer Lösung beobachten, die im Verhältnisse von 8 : 2 : 1 bereitet ist. Einerseits sind bei einer solchen nicht mehrere Stunden zum Uebergange in den festen Zustand erforderlich, andererseits ist der Vorgang noch langsam genug, so dass man die einzelnen Erscheinungen gut beobachten kann. So sieht man, dass die klare Lösung opalisirend wird, sich stärker trübt, wiewohl sie noch immer flüssig bleibt, und ein eigentlicher Niederschlag nicht zu bemerken ist. Das Trübbewerden setzt sich immer mehr fort, die Lösung wird zäher, und im Laufe von einigen Minuten ist sie so fest geworden, dass sie in Stücke getheilt werden kann. Diese ganze Erscheinung, sowie eine genauere Untersuchung des Verhaltens der klaren Lösungen gegen verschiedene Reagentien stellen es ausser Zweifel, dass man es hier mit einem colloidalen Zustande des Eisenoxyds zu thun hat, wie Graham¹⁾ ihn in seiner Arbeit über Colloidsubstanzen beschreibt. Dass auch dem Glycerin die Fähigkeit zukommt, diese Eigenschaft Metalloxyden zu ertheilen, ist meines Wissens bis jetzt noch nicht beobachtet.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 121, 1-77.

Um diesen Zustand näher zu prüfen, wurden Lösungen benutzt, die im Verhältnisse von Glycerin zu Eisenoxyd und Kali wie 3:1:1 mit einem Gehalte von 79,5% Wasser, das keine Kohlensäure enthielt, bereitet waren. Bei dieser Concentration konnten die in der Lösung vor sich gehenden Veränderungen gut beobachtet werden. Die noch immer tief rothe Flüssigkeit, welche beim Stehen an der Luft nach drei bis vier Stunden spontan gerann, wurde auf ihr Verhalten gegen gewisse Reagentien geprüft, die Graham als Gerinnung beschleunigende angegeben hat. So wie er es beschrieben hat, erwies sich auch hier kohlen-saures Kali (auch andere kohlen-saure Salze) als sehr empfindliches Reagens, um schon in geringen Mengen schnell Pektisation hervorzurufen. Dasselbe gilt vom Chlorkalium, nur muss man von ihm mehr anwenden, um Coagulation zu bewirken.

Demnach liegt der Grund der scheinbar spontanen Gerinnung des Eisenoxyds in obigen Lösungen am Chlorkalium, das aus der Umsetzung des Eisenchlorids mit Aetzkali stammt, so wie an dem nicht zu vermeidenden kohlen-sauren Kali.

Ausser den eben genannten Salzen bringen noch mehrere andere Gerinnung hervor. Nach Graham ist das empfindlichste Reagens, welches Pektisation bewirkt, das schwefelsaure Kali. Auch in diesem Falle genügten Spuren davon, um grosse Quantitäten der Lösung zu fällen. Ferner wurde diese Eigenschaft an mehreren anderen Salzen gefunden, wie am salpetersauren, chlorsauren, essigsäuren und weinsäuren Kali, wenn auch nicht in sehr hohem Grade. Dagegen bewirken nicht nur gar keine Gerinnung, sondern es verzögern sogar die spontan eintretende: Kali-wasserglas, arsensaures und arsenigsäures Kali. Obige Salze wurden alle gelöst angewandt. In Krystallen hinzugefügt schienen sie um so schneller zur Wirkung zu kommen, je rascher sie sich lösten. Jedoch ist das Gelösetsein nicht unumgänglich, denn einige sehr fein gepulverte unlösliche Mineralien bewirken, in ganz geringer Menge hinzugefügt, ebenfalls bald Gerinnung. So Kalkspath, Flussspath,

Witherit und Schwerspath. Da nicht anzunehmen ist, dass auch nur eine verschwindend kleine Menge von Schwerspath, dessen Zusatz in fester Form sofort Pektisation bewirkt, gelöst worden sei, so muss man dem festen Minerale die Fähigkeit zuschreiben, die Gerinnung mechanisch hervorzurufen.

II. Kalkum-Uran-Glycerid.

Die Lösungen dieser Verbindung gleichen hinsichtlich der Colloidität völlig der eben beschriebenen.

Zu dieser Klasse von Oxyden, denen das Glycerin den Charakter der Colloidität in hohem Grade verleiht, ist offenbar auch die arsenige Säure zu rechnen. Auf diesem Wege liesse sich die von Schiff¹⁾ bei seinen Untersuchungen ausgesprochene Bemerkung, dass sich die vom Glycerin gelöste arsenige Säure nach einigen Tagen spontan ausscheidet, erklären.

III. Kalkum-Kupfer-Glycerid.

Glycerin hindert gleich Zucker oder Weinsäure die Fällung des Kupferoxyds durch Alkalien. Das Molekularverhältniss beider Oxyde, K_2O und CuO zum Glycerin in der blauen Lösung zu untersuchen, war Zweck folgender Versuche. Zur Darstellung der Lösungen wurde das Kupferoxyd in Form concentrirter Kupfervitriollösung angewandt, die Kalilauge war von wechselndem Gehalte. Um die gewünschte Concentration zu erreichen, wurde die nöthige kohlenstofffreie Wassermenge hinzugefügt. Alle drei Flüssigkeiten wurden mittelst in zehntel Cubikcentimeter getheilter Pipetten hinzugesetzt und aus dem Volumen das Gewicht berechnet. Eine genauere Bestimmung des Gewichts ist nicht nöthig, da die hierbei entstehenden Fehler von keinem Einflusse auf das Resultat sind. Nur das Glycerin wurde abgewogen, so wie auch der Theil der Glycerin-Kupferoxyd-Kalilösung, in dem die Bestimmung

¹⁾ l. c. S. 87.

des Kupferoxyds vorgenommen wurde. Diese geschah anfangs durch Schwefelwasserstofffällung der alkalischen Lösung; das Schwefelkupfer wurde dann wieder gelöst und als Oxyd bestimmt. Dieses Verfahren wurde bald als zu umständlich durch eine bequemere Methode ersetzt, welche auf der Fällbarkeit des Kupferoxyds aus der alkalischen Glycerinlösung durch starkes Verdünnen mit Wasser, Einleiten von Kohlensäure und Erhitzen beruht. Durch eines dieser drei Fällungsmittel allein ist die Fällung nie eine vollständige, wohl aber wenn sie alle zusammen wirken. Der Niederschlag ist leicht abzufiltriren und hält keine Kalisalze zurück. Die so ermittelte Menge des vom vorhandenen Glycerin gelösten Kupferoxyds wurde auf das Molekulargewicht des Glycerins, 92, als Einheit bezogen. Da bei gewissen Verdünnungen schwefelsaures Kali herauskrystallisirte, so musste dasselbe auch bestimmt werden; ebenso wurde auch auf das nicht gelöste Kupferoxyd Rücksicht genommen.

Das Lösungsvermögen des Glycerins für Kupferoxyd bei Gegenwart von Kali wurde einer genaueren Untersuchung unterworfen, um zu sehen, ob sich zwischen Glycerin und Kupferoxyd feste Verhältnisse herausstellen. Gelänge es dabei zu constatiren, dass bei Gegenwart einer gewissen Menge Kali eine von der Concentration unabhängige Menge Kupferoxyd durch das angewandte Glycerin gelöst wird, so liesse sich darauf eine Methode zur quantitativen Glycerinbestimmung begründen, indem man von dem gelösten Kupferoxyd einen Rückschluss auf die vorhandene Quantität Glycerin machen könnte. Eine neue Methode wäre wünschenswerth, weil die bisherigen, auf directer Wägung des von allen fremden Bestandtheilen befreiten Glycerins beruhend, wie sie z. B. bei Bestimmungen des Gehaltes von Weinen an Glycerin benutzt wird, den Fehler einschliesst, dass durch die vorzunehmenden Operationen das Glycerin beträchtlich verdampft. Wiewohl es nach Mendelejeff¹⁾ unter einem Druck von

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 114, 165.

759,5 Mm. erst bei 290°, und unter 12 Mm. nach Bolas¹⁾ bei 179,5° siedet, so ist seine Tension doch so bedeutend, dass es schon bei 100° unter gewöhnlichem Luftdrucke verdampft. Genauere Untersuchungen liegen hierüber von J. Pohl²⁾ vor, der Glycerin 28,75 Stunden auf 85–110° erhitzte, und fand, dass sich in dieser Zeit 72,88 Procente Glycerin verflüchtigten. Man sieht hieraus, welchem Fehler obige Methoden unterworfen sind.

Die Bestimmung durch das spezifische Gewicht, für die in letzterer Zeit fast jedes Jahr eine neue Tabelle liefert, ist natürlich nur anwendbar, wenn das Glycerin ausser Wasser nichts weiter enthält.

Eine dritte Bestimmungsart, die kürzlich von Champion und Pellet³⁾ vorgeschlagen ist, und die darauf beruht, dass das Glycerin in Nitroprodukte umgewandelt und als solche gewogen wird, wäre sehr gut anzuwenden, wenn nur die Ausbeute an Nitroglycerin von Temperatur, Concentration etc. unbeeinflusst, der Theorie genau entspräche, was in der Praxis wohl schwerlich der Fall ist.

Die Resultate meiner Versuche über das Lösungsvermögen alkalischer Glycerinlösungen im Verhältniss gleicher Moleküle Kali (K_2O) und Glycerin ($C_3H_5O_3$) für Kupferoxyd sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 4, 282.

²⁾ Untersuchungen öster. Weine, Wien 1864, S. 84.

³⁾ Aus Monit. scientif [3] 3, 1038 in Zeitschr. anal. Chem. 14, 893.

Tabelle I.

Wenn 100 Gewichtstheile enthalten an Glycerin:	so hat ein Molekül [92] Glycerin folgende Mengen Kupferoxyd:
0,19	7,0
0,49	51,4
0,75	62,8
0,96	67,9
1,85	73,7
2,10	73,6
3,30	73,3
4,22	73,6
5,80	73,4

Die linke Zahlenreihe giebt an, wie viel Glycerin die untersuchten Lösungen in Procenten enthalten, die rechte, wie viel Kupferoxyd von einem Moleküle Glycerin [92] gelöst wird, wenn man letzteres in dem Grade verdünnt, wie es die linke Column angiebt. In dieser Art sind alle nachfolgenden Tabellen angefertigt.

Aus obiger Zahlenreihe sieht man vor Allem, welchen grossen Einfluss die Menge des vorhandenen Wassers auf das Lösungsvermögen des Glycerins durch Kali hat. Eine Verminderung des Wassers um das Anderthalbfache steigert die Menge des gelösten Kupferoxyds um mehr als das Siebenfache, wie die 0,19% und 0,49% Glycerin enthaltenden Lösungen zeigen. Da das Kupferoxyd vom Glycerin nur auf Zusatz einer Base gelöst, und da durch Wasser diese Wirkung der Base sehr bedeutend abgeschwächt wird, so muss man in diesem Falle dem Wasser eine die Base neutralisirende Wirkung, demnach die einer Säure, zuschreiben.

Man ersieht ferner aus obiger Tabelle, dass sich bald eine völlige Unabhängigkeit des gelösten Kupferoxyds von dem vorhandenen Wasser herausstellt, indem eine 1,85% Glycerin enthaltende Lösung eben so viel Kupferoxyd aufnehmen kann, als eine von 5,80%. Das Molekulargewicht des Kupferoxyds [79,4] wird nicht erreicht; vielleicht gelänge es, dasselbe zu erlangen bei höherem Glyceringehalte,

wenn es nicht unmöglich wäre, solche Lösungen zu erhalten, da die nothwendiger Weise hinzuzufügenden Kali- und Kupferlösungen über eine gewisse Grenze hinauszugehen nicht gestatten. —

Jedoch noch eine andere Möglichkeit lag vor, wie die Molekularzahl des Kupferoxyds zu erreichen sei, nämlich durch Steigerung der Kalimenge die hemmende Wirkung des Wassers zu überwinden. Zu diesem Zwecke wurde die Kalimenge verdoppelt und das Verhältniss von Glycerin ($C_3H_5O_3$) zu Kali (K_2O) wie 1:2 genommen.

Tabelle II.

Wenn 100 Gewichttheile Lösung enthalten an Glycerin:	so löst ein Molekül Glycerin [99] folgende Mengen CuO :
0,20	29,4
0,51	65,4
0,72	71,6
0,96	71,4
1,80	73,6
2,56	74,7
4,47	75,8

Aus diesen Zahlen sieht man, wie rasch bei Lösungen von sehr grossem Wassergehalte durch die gesteigerte Kalimenge das Lösungsvermögen des Glycerins für Kupferoxyd wächst. So ist in der 0,2% Glycerin enthaltenden Lösung durch das doppelte Quantum an Kali die vierfache Menge Kupferoxyd gelöst worden im Vergleich mit der Lösung von Tabelle I, welche die gleiche Menge Glycerin in Procenten enthält. Ferner ist ersichtlich, dass sich keine Constanz in dem Lösungsvermögen für Kupferoxyd herausstellt, sondern dass diese Löslichkeit mit steigender Concentration allmählich wächst, ohne jedoch die Molekularzahl [79,4] zu erreichen.

Um das gestellte Ziel in folgender Versuchsreihe III weiter zu verfolgen, wurde die Menge Kali so erhöht, dass auf ein Molekül Glycerin drei Moleküle Kali kamen.

Tabelle III.

Wenn 100 Gewichtstheile der Lösung enthalten an Glycerin :	so löst ein Molekül Glycerin [92] folgende Mengen Kupferoxyd:
0,20	47,7
0,48	72,2
0,72	72,7
0,94	78,4
1,70	73,2
2,58	74,5
4,15	75,0
4,16	75,1

Diese Tabelle ergibt fast dieselben Zahlen des von einem Moleküle Glycerin gelösten Kupferoxyds bei den entsprechenden Concentrationen wie die vorige, nur mit dem Unterschiede, dass die annähernde Constanz vom gelösten Kupferoxyd sich etwas weiter auf verdünnte Lösungen erstreckt.

Da aus diesen drei Versuchsreihen ersichtlich ist, dass einerseits die Gegenwart des Wassers das Zustandekommen einer Lösung im Verhältnisse der Molekulargewichte zwischen Glycerin und Kupferoxyd stört, dass andererseits jedoch diese hemmende Wirkung des Wassers durch Aetzkali neutralisirt werden kann, so gab der letzte Umstand Grund zur Vermuthung, dass durch beträchtliche Erhöhung der Base die Molekularzahl des Kupferoxyds zu erreichen sei. Der Versuch, zu dem auf ein Molekül Glycerin sechs Moleküle Kali genommen wurden, entsprach dieser Erwartung, denn so lösten 92 Theile Glycerin 79,3 Theile Kupferoxyd; die Glycerinmenge dieser Lösung betrug 3,66 %. Ein Molekül Glycerin löst demnach normal bei Kaliüberschuss ein Molekül Kupferoxyd; dieses Verhältniss ist in allen früheren Versuchen wegen der störenden Eigenschaft des Wassers nicht zu Tage getreten.

Den Beweis dafür liefert die möglichste Vermeidung des Wassers, indem man das Kali nicht in Wasser, sondern in wasserfreiem Alkohol gelöst anwendet. Es genügen dann statt sechs schon vier Moleküle Kali,

damit ein Molekül Glycerin ein Molekül Kupferoxyd löse bei einem Gehalte von 1,97 % Glycerin. Durch Anwendung alkoholischer Kupferchlorid- und Kalilösung könnte die störende Wirkung des Wassers vollständig vermieden werden.

Besondere Aufmerksamkeit wurde den sehr verdünnten Lösungen geschenkt, und die 0,28 Glycerin enthaltenden darauf hin geprüft, in welchem Verhältnisse das Wachsen des gelöst werdenden Kupferoxyds zur Steigerung des Kalis steht. Dieses zeigt deutlich die folgende Versuchsreihe:

Tabelle IV.

Wenn 100 Gewichttheile enthalten an Glycerin:	so löst ein Molekül Glycerin an Kupferoxyd:	bei Gegenwart von folgenden Molekülen Kali:
0,19	7,0	1
0,20	29,4	2
0,20	47,7	3
0,20	53,9	4
0,20	59,9	6
0,20	64,6	8

Betrachten wir zum Schluss noch einmal die Versuchsreihen, um die Frage zu entscheiden, ob man auf das Verhalten des Glycerins zum Kupferoxyd und Kali eine Methode begründen könne, das Glycerin quantitativ zu bestimmen. Zu diesem Zweck müsste es sich herausgestellt haben, dass bei einem gewissen Verhältnisse von Kali eine von der Concentration unabhängige Menge Kupferoxyd vom Glycerin gelöst werde. Diese Forderung erfüllt die erste Versuchsreihe völlig, indem von der 1,85 % Glycerin enthaltenden Lösung eben so wie von der letzten, die 5,80 % enthält, durch das Glycerin immer dieselbe Quantität Kupferoxyd gelöst wird. Die Mittelzahl 73,5 lässt also den Rückschluss auf 92 Theile Glycerin machen. Diese Methode gilt jedoch nur für den Fall, dass durch die vorzunehmenden Operationen keine Lösung von geringerem Glyceringehalte als 1,8 %

gebildet werde. Ist das nicht der Fall, sondern ist die Verdünnung stärker, so ist die Untersuchung werthlos.

Will man eine unbekannte Glycerinmenge nach dieser Methode bestimmen, so setze man ihr eine gewisse Menge einer Kupferlösung von bekanntem Gehalte, dann eine solche Quantität Kalilösung hinzu, dass auf 1 Molekül Kupferlösung 1 Molekül Kali im Ueberschusse über die zur Neutralisation des Chlors erforderliche Kalimenge vorhanden ist. Ist alles Kupferoxyd aufgelöst, so muss mit dem Zusatze desselben, resp. mit der Kalilösung so lange fortgefahren werden, bis ein Niederschlag von Kupferoxyd zurückbleibt. In einem beliebigen Theile der filtrirten Lösung wird dann das Kupferoxyd bestimmt. Eine Lösung von Kupferchlorid würde vor der hier angewandten von Kupfervitriol den Vorzug haben, dass das entstehende Chlorkalium löslicher ist als das schwefelsaure Kali, welches bei meinen Versuchen herausfiel.

Bei Bestimmungen, wo kein hoher Grad von Genauigkeit beansprucht wird, z. B. in Fabriken, wäre noch die Versuchsreihe III zu empfehlen. Wiewohl bei ihr ein Wachsen des Kupferoxyds mit steigender Concentration beobachtet wird, so ist diese Zunahme doch so gering, dass nach dieser Tabelle mit drei Molekülen Kali die Bestimmung vorgenommen werden kann. Man hat dabei den Vortheil, dass ein grösserer Spielraum gewährt wird, da man zwischen den Concentrationen von 0,48 % bis 4,15 % Glycerin die Bestimmung vornehmen kann.

Das vom Glycerin und Kali gelöste Kupferoxyd zeigt nicht dieselben Erscheinungen wie das Eisenoxyd. Die Lösungen, die das für Colloidsubstanzen so empfindliche schwefelsaure Kali enthalten, können mehrere Monate aufbewahrt werden, ohne sich irgend wie zu verändern. Auf diese Haltbarkeit hat schon J. Löwe¹⁾ aufmerksam gemacht, der sie statt der gebräuchlichen alkalischen weinsauren Kupferoxydlösung ihrer grossen Beständigkeit wegen empfiehlt. Hiernach zu urtheilen, wäre das Kupferoxyd

¹⁾ Zeitschr. anal. Chem. 9, 20.

nicht colloidal; jedoch spricht Mehreres für einen solchen Zustand, wenn dieser auch anderer Art ist als beim Eisenoxyd. Er besteht darin, dass das Kupferoxyd nicht diffundirt und durch Zusatz von sehr vielem kohlen-sauren Kali zu einer sehr verdünnten Lösung nach mehreren Tagen gefällt wird. Der Zusatz einer grossen Quantität von schwefelsaurem Kali und Chlorkalium ist ganz ohne Einfluss. Aus der alkoholischen Lösung fällt nach einiger Zeit beim Aufbewahren in wohl verschlossenen Gefässen schwarzes Kupferoxyd heraus, eine dem freiwilligen Gefälltwerden des Eisenoxyds analoge Erscheinung.

V. Kalium-Wismuth-Glycerid.

Aehnliche Untersuchungen wurden mit Wismuthoxyd veranstaltet unter Benutzung von Wismuthnitratlösung.

Bei Anwendung von drei Molekülen Kali auf ein Molekül Glycerin sind folgende Resultate erhalten:

Tabelle V.

In Lösung von 4,08 % Glycerin	wurden von 92 Glyc.	50,1 Bi_2O_3	gelöst.
" " " 1,88 " "	" " " 92 "	28,7 " "	
" " " 0,20 " "	" " " 92 "	6,8 " "	

Aus diesen Zahlen sieht man, wie gering das Lösungsvermögen für Wismuthoxyd im Vergleich mit Kupferoxyd ist. Da mit abnehmender Concentration das gelöste Oxyd sich auffallend schnell verringert, so kann man den Grund für das geringe Lösungsvermögen des Wismuthoxyds darin suchen, dass Kalium-Wismuth-Glycerid die allen Wismuthsalzen eigenthümliche Eigenschaft, durch Wasser zersetzt und gefällt zu werden, in hohem Grade bewahrt hat.

Bei Anwendung von vier Molekülen Kali auf ein Molekül Glycerin werden bei einem Gehalte von 3,48 % Glycerin von 92 Theilen Glycerin 49,6 Bi_2O_3 gelöst.

Durch Erhöhung des Kalis auf sechs Moleküle werden:

Tabelle VI.

bei 2,88 %	Glycerin von 92	Glycerin 42,8	Bi_2O_3	gelöst.		
" 2,86 "	" "	" 98	"	98,6	"	"
" 1,08 "	" "	" 92	"	80,0	"	"

Durch Erhöhung der Kalimenge bis zu diesem Grade wird demnach die Verwandtschaft des Glycerins zum Wis-muthoxyd nicht gesteigert, sondern es kommt die dabei nothwendiger Weise vermehrte Wassermenge zur Wirkung. Die Massenwirkung des Wassers wird so stark, dass sie den entgegengesetzten Effect der Base übertrifft und dadurch das gelöst werdende Oxyd vermindert, wie es bei der Erhöhung der vier Moleküle Kali auf sechs erfolgt ist.

Das übrige Verhalten dieser Lösung gleicht dem des Kalium-Kupfer-Glycerida. Bei der Dialyse geht kein Wis-muthoxyd in die äussere Flüssigkeit über, durch Kohlen-säure und Wasser wird es völlig gefällt. In Alkohol ist das Glycerid löslich wie in Wasser, in beiden Medien wird es durch monatelanges Aufbewahren nicht verändert.

VI. Barium-, Strontium- und Calcium-Glycerid.

Behufs Feststellung der von einem Moleküle Glycerin gelösten Baryt-, Strontian- und Kalkmengen wurden die Hydrate der beiden ersten Erden als Krystalle mit bestimmtem Wassergehalte, das Hydrat des letzteren als feines Pulver in geringem Ueberschusse mit bestimmten Mengen genau bekannter wässriger Glycerinlösungen zusammengebracht, nachdem durch Vorversuche annähernd die Menge der vom Glycerin gelösten Erde bestimmt war. Diese Lösungen wurden unter häufigem Umschütteln bei Zimmertemperatur so lange aufbewahrt, bis der Gehalt einer Lösung am aufgenommenen Oxyd sich nicht mehr änderte, trotzdem dieselbe in verschiedenen Zeiträumen untersucht wurde. Dann wurden die Bestimmungen der Baryt- und Strontianerde als schwefelsaure, die der Kalk-erde als oxalsaure Verbindung nach den gewöhnlichen Methoden ausgeführt. Da die Menge des Glycerins bekannt ist, die des Wassers zum Theil auch, zum Theil sich



Puls: Ueber Metallglyceride.

aus dem in Lösung gegangenen Oxyd berechnen lässt, so ergibt die Bestimmung der betreffenden Erde den Lösungseffekt des Glycerins für dasselbe. Die Löslichkeit der Erden in reinem Wasser wurde bei gleicher Zimmertemperatur festgestellt und in Rechnung gebracht.

In dieser Art wurden folgende Tabellen entworfen:

Tabelle VII.

Lösungsvermögen des Glycerins für Baryt.

100 Gewichtstheile der Lösung enthalten an Glycerin.	Gewicht des gelösten Ba O.	Gewicht des gelösten BaO nach Abzug des vom Wasser gelösten.	Ein Molekül Glycerin [92] löst folgende Mengen BaO.
35,94	12,71	11,27	28,9
27,35	10,20	8,45	27,9
24,14	8,85	6,99	26,5
19,89	7,55	5,51	25,5
15,90	6,62	4,45	25,7
12,09	5,54	3,24	24,7
7,96	4,51	2,08	23,8
3,97	3,62	1,03	23,8
2,97	3,40	0,79	24,3
1,90	3,18	0,53	24,2
1,00	2,93	0,25	22,8
0,74	2,84	0,17	21,3
0,00	2,79	0,00	0,00

Demnach befinden sich in Lösung:

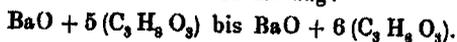


Tabelle VIII.

Lösungsvermögen des Glycerins für Strontian.

100 Gewichtstheile der Lösung enthalten an Glycerin.	Gewicht des gelösten SrO.	Gewicht des gelösten SrO nach Abzug des vom Wasser gelösten.	Ein Molekül Glycerin [92] löst folgende Mengen SrO.
41,74	5,280	4,930	10,8
30,41	3,040	2,660	8,0
20,18	1,920	1,490	6,7
15,87	1,550	1,080	6,4
9,87	1,180	0,540	5,6
5,05	0,800	0,270	5,3
1,01	0,568	0,008	5,4
0,00	0,560	0,000	0,0

Demnach in Lösung:



Die Löslichkeit des Calciumoxyds im Glycerin ist schon von Berthelot¹⁾ untersucht worden, jedoch nur für die verdünnten Lösungen von 10,00 % Glycerin an. Die von ihm gefundenen Zahlen sind mit den von mir bestimmten in folgender Tabelle zusammengestellt, nachdem sie in die passende Form umgerechnet waren.

Tabelle IX.

Lösungsvermögen des Glycerins für Kalk.

100 Gewichtsteile der Lösung enthalten Glycerin.	Gewicht des gelösten CaO.	Gewicht des gelösten CaO nach Abzug des von Wasser gelösten.	Ein Molekül Glycerin [99] löst folgende Mengen CaO.
51,15	1,484	1,384	2,5
37,91	0,852	0,761	1,9
26,97	0,595	0,498	1,7
10,00	0,370	0,287	2,1
5,00	0,240	0,100	1,8
2,86	0,196	0,052	1,7
2,50	0,192	0,048	1,8
2,00	0,186	0,041	1,9
0,00	0,148	0,000	0,0

Demnach in Lösung:



Aus diesen drei Tabellen sieht man, dass die in Wasser löslicheren Erden auch vom Glycerin in grösserer Menge aufgenommen werden. Aus den beiden ersten erkennt man die der Löslichkeit entgegengesetzte Massenwirkung des Wassers, welche sich jedoch auf die Löslichkeit der Kalkerde fast gar nicht ausdehnt.

Die von Chevreul²⁾ stammende Behauptung, dass die genannten Erden mit Glycerin Verbindungen bilden, die durch Alkohol isolirbar sind, kann ich nicht bestätigen. Allerdings ist es mir gelungen, durch Zusatz von Alkohol

¹⁾ Ann. ch. phys. [9] 46, 178.

²⁾ Recherches sur les corps gras, 8. 209.

Niederschläge zu erhalten, die neben Barium- und Strontium-Hydroxyd Glycerin enthielten, das durch Auswaschen mit Alkohol nicht zu entfernen war, es braucht jedoch deshalb keine Verbindung entstanden zu sein, denn die durch den Alkohol gefällten krystallinischen Niederschläge enthalten das Glycerin mechanisch eingeschlossen.

Durch Einleiten von Kohlensäure wurden diese Lösungen immer vollständig gefällt, eine Thatsache, die auch im Widerspruche mit Chevreul's Beobachtungen steht.

Alle Glycerinlösungen der alkalischen Erden und Alkalien diffundiren.

Mononatriumglycerinuat.

Nach abgeschlossener Untersuchung kam mir erst beim Niederschreiben meiner Arbeit die Untersuchung von Letts¹⁾ über diesen gleichen Gegenstand zu Gesicht. Da meine Untersuchung ganz unabhängig von der Letts' ist, zum Theil auch in ganz anderer Art ausgeführt wurde, so dürfte es von Interesse sein, sie mitzuthellen.

Auch ich versuchte zuerst wie Letts, welcher schliesslich sein Natriumglycerinuat durch Einwirkung von Glycerin auf Natriumäthylat darstellte, metallisches Natrium auf wasserfreies Glycerin einwirken zu lassen. Bei Zimmertemperatur ist kaum eine Reaction zu bemerken, bei 80° ist sie stärker, bei 130° so stürmisch, dass meist durch Entzündung der ganzen Masse der Versuch vereitelt wird. Wollte ich daher zu einem Resultate kommen, so musste die Anwendung erhöhter Temperatur vermieden werden, was beim Natrium nicht möglich ist, da es nur im geschmolzenen Zustande einwirkt.

Sehr passend erwies sich die Anwendung eines ungefähr bei 30° schmelzenden Natriumamalgams, welches man beim Zusammenbringen gleicher Theile Natrium und Quecksilber erhält. Das Erstere wird dazu unter Petroleum geschmolzen und dann das Letztere hinzugefügt.

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 5, 159.

Mit diesem Amalgam geht die Substitution gut von Station, wenn man es in kleinen Portionen allmählich unter gehörigem Durchrühren hinzufügt und durch Abkühlen dafür sorgt, dass keine Entzündung zu Stande kommt. Nachdem der Rechnung nach in einem Moleküle Glycerin ein Atom H durch Na ersetzt war, wurde die Substitution unterbrochen und behufs Trennung der entstandenen Verbindung von dem nicht zur Wirkung gelangten Natriumamalgam, Aetznatron, unverändert gebliebenem Glycerin und metallischem Quecksilber, mit heissem Amylalkohol behandelt. Das unveränderte Natrium löst sich unter Umwandlung in das Amylat, Aetznatron und Glycerin lösen sich, letzteres jedoch nur beim Erwärmen, als solche auf. Nachdem so das Glycerinat, welches in Amylalkohol kaum löslich ist, von den anhängenden Verunreinigungen möglichst durch Amylalkohol befreit ist, wird der Rückstand mit wasserfreiem Aethylalkohol behandelt, um den sonst schwer zu entfernenden Amylalkohol fortzuschaffen, dann löst man das Glycerinat in wasserfreiem Methylalkohol, der für dasselbe ein sehr geeignetes Lösungsmittel ist, und befreit es so von der letzten Verunreinigung, vom Quecksilber. Aus dieser Lösung krystallisirt das Glycerinat leicht in Form von Schuppen und Warzen. Die Verbindung muss sorgfältig vor dem Einflusse des Wassers und der Kohlensäure bewahrt werden, weil sie beide begierig anzieht und durch dieselben zersetzt wird, dabei in Glycerin und Natron übergehend. In Aethylalkohol ist sie löslich, jedoch nicht so leicht, wie im Methylalkohol.

Nachdem die Verbindung bei einer Temperatur von 100° , die nicht zersetzend wirkt, getrocknet war, wurde sie analysirt: die Natriumbestimmung geschah durch Einäschern und Ueberführen des kohlensauren Natrons in Chlornatrium. Die Elementaranalyse bereitete Schwierigkeiten. Wurde die Substanz in einem Platinschiffchen im Sauerstoffstrome verbrannt, so war die Oxydation keine vollständige, weil das entstandene schmelzende kohlensaure Natron die Kohle einhüllte und dadurch eine vollständige Verbrennung verhinderte. Nur vom Wasserstoffe war durch

diese Bestimmung ein zuverlässiges Resultat zu erwarten. Es wurde deshalb versucht, eine Analyse des durch Wasser regenerirten Glycerins nach der oben empfohlenen Methode auszuführen und zwar nach Tabelle I.

1,088 Substanz gaben, wie nach der Kupferbestimmung zu urtheilen war, 0,866 $C_3H_7O_3$.

Die Verbrennung im Sauerstoffstrome ergab in 0,800 Substanz 0,164 H_2O , 0,0182 H entsprechend.

0,411 Substanz gaben bei der Natriumbestimmung 0,211 NaCl, entsprechend 0,0880 Na, und 0,411 Substanz gaben 0,210 NaCl, entsprechend 0,0826 Na.

Die Analysen, auf 100 Theile berechnet, ergaben:

Na	20,19 und 20,10
H	6,06
$C_3H_7O_3$	79,59

Der Theorie nach enthält Mononatriumglycerinat:

C_3	36	31,58	} 79,82 $C_3H_7O_3$
H_7	7	6,14	
O_3	48	43,10	
Na	23	20,18	
	114	100	

Diese Zahlen mit denen, welche die Theorie verlangt, verglichen, geben ein befriedigendes Resultat.

In diesem Natriumglycerinats wurde das Na durch ein anderes Metall mittelst Wechselersetzung zu substituiren versucht. Um dieses zu bewirken, wurde eine Lösung des Glycerinats in Methylalkohol mit einer Lösung von wasserfreiem Kupferchlorid in Methylalkohol gemischt. Es entsteht dadurch ein grasgrüner, amorpher Niederschlag, jedoch nur unter der Bedingung, dass von keinem der beiden Componenten ein Ueberschuss vorhanden ist, weil in diesem die Verbindung löslich ist.

Bei der Darstellung wurde das Glycerinat zuerst in solchem Ueberschusse genommen, dass eine klare Lösung entstand, die von dem herausgefallenen Chlornatrium getrennt wurde. Dann wurde die Lösung mit Kupferchlorid gefällt und der Niederschlag mit Methylalkohol ausgewaschen. Das beigemengte Chlornatrium ist durch den

wasserfreien Alkohol nicht zu entfernen und muss bei der Analyse bestimmt werden.

Diese geschah durch Behandlung eines Theiles der Kupferverbindung mit Wasser, wodurch alles nicht zur Verbindung gehörige Chlornatrium, so wie alles Glycerin und ein wenig Kupferchlorid gelöst werden. In diesem Theile der Substanz wurde das Chlornatrium und dann das Kupferoxyd wie gewöhnlich bestimmt. In einem zweiten Theile, der mit chlorfreiem, kohlen saurem Natron eingäschert wurde, ward das Chlor, so wie das Kupferoxyd bestimmt.

Analyse I gab in 0,407 Substanz 0,021 NaCl und 0,231 CuO. Nach Abzug des nicht zur Verbindung gehörenden NaCl, das 5,16 % beträgt, enthält demnach 0,386 der Verbindung 0,231 CuO, entsprechend 59,85 % CuO.

Analyse II gab in 0,352 Substanz 0,200 CuO, 0,282 AgCl = 0,0697 Cl, entsprechend 19,82 % Cl. Da hiervon 3,13 Cl zu den beigemengten 5,16 % NaCl gehören, so enthält die eigentliche Verbindung 16,69 % Cl und 59,88 % CuO.

Der Rest muss organische Substanz sein, die aus dem Glycerin nach Abzug von einem Atome H entsteht. Wird Kupferoxyd in das Metall umgerechnet, so besteht die Verbindung in 100 Theilen aus:

47,80 Cu
16,69 Cl
35,51 C ₃ H ₇ O ₃

100,00

Aus diesen Bestimmungen folgt, dass Substitution des Natriums durch Kupfer stattgefunden hat, die entstandene Verbindung jedoch durch Vereinigung mit Kupferchlorid zu einer complicirten wird.

In derselben Art liesse sich noch die Vertretbarkeit des Na durch mehrere andere Metalle, wie Fe, Hg etc. prüfen, welche im Methylalkohol lösliche Salze bilden.

Der Versuch, mehr als ein Atom H im Glycerin durch Na zu substituiren, wurde vielfach angestellt, scheiterte aber immer daran, dass trotz aller Vorsichtsmaassregeln sich das Ganze unter Verpuffen entzündete. —

Den Herren Professor Carl Schmidt und Mag. J. Lemberg bin ich für die mir bei dieser Arbeit zu Theil gewordene Unterstützung zu grossem Dank verpflichtet.

Dorpat, im December 1876.

Fortgesetzte Untersuchungen über die Verbindungen der Metalle der Tantalgruppe, so wie über Neptunium, ein neues Metall;

von

R. Hermann.

Nachstehende Untersuchungen wurden ursprünglich in der Absicht unternommen, um weitere Erfahrungen über die Eigenthümlichkeiten der Verbindungen von Ilmenium und von Niobium zu sammeln.

Bei diesen Untersuchungen fand ich zufällig noch ein viertes zur Gruppe der Tantalmetalle gehörendes Metall, das ich Neptunium genannt habe.

Da aber in dem mir zu Gebote stehenden Material nur geringe Mengen Neptunium enthalten waren, so konnte ich nur wenige Versuche über sein chemisches Verhalten anstellen; doch dürften sie ausreichen, um die Existenz dieses neuen Metalls zu beweisen. Am liebsten würde ich allerdings noch länger über das Neptunium geschwiegen haben, um zuvor mehr Erfahrungen über seine Eigenthümlichkeiten zu sammeln. Aber bei meinem vorgerrückten Alter habe ich keine Hoffnung mehr, hinreichendes Material zu diesen Arbeiten zu erlangen. Es bleibt mir daher nichts übrig, als nachstehende Beobachtungen mitzuthellen, um dadurch wenigstens die Aufmerksamkeit auf die Existenz dieses neuen Metalls zu lenken. Das Material, in dem das Neptunium in geringer Menge vorkommt, und das auch zur Darstellung von Tantal, Niobium und Ilmenium ver-

106 Hermann: Ueber die Verbindungen der Metalle

wendet werden konnte, erhielt ich im pulverförmigen Zustande unter der Bezeichnung: Tantalit von Haddam, Connecticut, N. A.

Bei näherer Untersuchung dieses Pulvers ergab es sich aber, dass es keineswegs aus Tantalit bestand, sondern ein Gemenge war aus gleichen Theilen Columbit und Ferroilmenit.

Beide Mineralien finden sich in der Nähe von Haddam, auf dem von Herrn Brainards gepachteten Grunde, eingewachsen in Granit.

Da Columbit nach der Formel RO, Me_2O_3 , der Ferroilmenit dagegen nach der Formel $RO, 2 MeO_2$ zusammengesetzt ist, so erhält man bei der Zerlegung eines Gemenges aus gleichen Theilen dieser Mineralien die Metallsäuren des Niobiums, Ilmeniums und Neptuniums als $Me_2O_3 + 2 MeO_2$ oder kürzer als Me_4O_7 .

Nur das Tantal, welches ursprünglich im Columbit als Ta_2O_5 und im Ferroilmenit als Ta_2O_5 enthalten ist, oxydirt sich während des Schmelzens des Mineralpulvers mit saurem schwefelsaurem Kali zu Ta_2O_5 .

Die aus obigem Material abgetrennten Metallsäuren bestanden in 100 Theilen aus:

Ta_2O_5	32,89
Nb_4O_7	36,79
Il_4O_7	24,52
Np_4O_7	6,80
	<hr/>
	100,00

Trennung der Säuren des Neptuniums von den Säuren des Tantals, Niobiums und Ilmeniums.

Man schmolz vorstehend erwähntes Mineralpulver mit saurem schwefelsaurem Kali und reinigte die ausgewaschenen Hydrate der Metallsäuren durch successive Digestionen mit Schwefelammonium und verdünnter Salzsäure.

Die nochmals ausgewaschenen Hydrate wurden jetzt

im noch feuchten Zustande, in Flusssäure gelöst, mit ihrem Aequivalent Fluorkalium versetzt und dieses Gemenge mit so vielem kochenden Wasser verdünnt, dass auf 1 Theil Fluorid 40 Theile Wasser kamen.

Beim Erkalten dieser Lösung krystallisirte Kalium-Tantalfluorid in zarten Prismen.

Die von dem Kalium-Tantalfluoride abgeschiedene saure Lösung wurde nach und nach verdampft.

Man erhielt dabei durch successive Krystallisationen ein Gemenge von Kalium-Niob- und Kalium-Ilmenfluoriden und zuletzt eine saure Mutterlauge, welche Kalium-Neptunfluorid, gemengt mit Resten von Kalium-Niobfluorid, enthielt.

Man verdünnte diese saure Mutterlauge mit ihrer 20fachen Menge Wasser, brachte die Flüssigkeit zum Kochen und setzte ihr Natronhydrat in Ueberschuss hinzu. Dabei bildete sich ein amorpher Niederschlag von neptunsaurem Natron, gemengt mit kleinen Krystallen von niobsaurem Natron.

Nach dem Erkalten der Flüssigkeit sammelte man diesen Niederschlag auf einem Filter, presste ihn aus und brachte ihn von Neuem mit seiner 25fachen Menge von Wasser zum Kochen.

Dabei löste sich das niobsaure Natron auf, während das neptunsaure Natron ungelöst blieb.

Man schmolz letzteres mit saurem schwefelsaurem Kali, behandelte die Schmelze mit kochendem Wasser und wusch den dabei ungelöst gebliebenen Rückstand so lange mit Wasser aus, als dasselbe noch Schwefelsäure aufnahm.

Dabei bildete sich auf dem Filter Hydrat der Neptunsäure, welches über Schwefelsäure getrocknet wurde.

Ueber Eigenschaften und Zusammensetzung einiger Verbindungen des Neptuniums.

Das Neptunium gehört zur Gruppe der Tantal-Metalle und besitzt daher auch die allgemeinen Eigenschaften derselben.

Daher findet sich auch die Neptunsäure zu Haddam in Mineralien von der Form des Columbites und als Vertreterin von Säuren der anderen Metalle der Tantalgruppe.

Das Hydrat der Neptunsäure wird, eben so wie die Hydrate der anderen Säuren dieser Gruppe, von schwachen Mineralsäuren nicht gelöst.

Nur Flusssäure macht hiervon eine Ausnahme, indem sie die Neptunsäure eben so leicht löst wie die anderen Säuren der Metalle der Tantalgruppe.

Alle diese Fluoride bilden mit Fluorkalium leicht krystallisirende Verbindungen.

Lösungen von Fluorneptunium werden durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt.

Das Hydrat der Neptunsäure wird durch Schwefelammonium weder gefärbt noch gelöst.

Mit dem Tantalfluoride theilt das Neptunfluorid die Eigenschaft, dass kochende Lösungen dieser Fluoride mit überschüssigem Natronhydrat amorphe Niederschläge bilden, die von reinem kochendem Wasser nicht gelöst werden.

Dadurch unterscheidet sich das Neptunium von Niobium und Ilmenium, deren verdünnte Fluoride im kochenden Zustande von überschüssigem Natronhydrat krystallinische Niederschläge von Natronsalzen geben, die von 25 Theilen reinen kochenden Wassers vollständig gelöst werden.

Vom Tantal unterscheidet sich das Neptunium besonders dadurch, dass sein Fluorid mit Fluorkalium eine leicht lösliche Verbindung bildet, während das Kalium-Tantalfluorid 200 Theile Wasser von 10° zur Lösung braucht.

Auf diesem verschiedenen Verhalten beruht die Scheidung des Neptuniums von den anderen Metallen der Tantalgruppe.

Charakteristisch für die Neptunsäure ist die Färbung, welche sie dem Phosphorsalze in der inneren Flamme theilt. Sie färbt nämlich dasselbe weingelb.

Intensiver noch ist diese Färbung durch neptunsaures Natron, welches ein goldgelbes Glas erzeugt.

Die Säuren der anderen Metalle der Tantalgruppe

der Tantalgruppe, so wie über Neptunium. 109

geben bekanntlich dem Phosphorsalz in der inneren Flamme folgende Färbungen:

Tantalsäure: farblos;

Säuren des Niobiums: blau.

Säuren des Ilmeniums: braun.

Auch gegen Gallusgerbsäure verhalten sich die Säuren der Metalle der Tantalgruppe verschieden.

Wenn man Lösungen der Natronsalze dieser Säuren mit etwas Galläpfeltinctur vermischt und hierauf Salzsäure hinzusetzt, so entstehen verschieden gefärbte Niederschläge. Die Farbe derselben ist:

Tantalsäure: schwefelgelb;

Niobsäuren: orange;

Ilmensäuren: ziegelroth;

Neptunsäure: zimtbraun.

Bei der Zinnprobe verhält sich das Hydrat der Neptunsäure wie die Hydrate der Säuren von Niobium und Ilmenium, aber ganz verschieden von den Hydraten der Säuren des Tantals.

Wenn man nämlich 4 Theile lufttrockner Hydrate der Säuren dieser Metalle mit 200 Theilen starker Salzsäure in einem kleinen Glaskolben unter Zusatz von Zinnfolie zum Kochen bringt, so lösen sich die Hydrate der Säuren von Niobium, Ilmenium und Neptunium zu intensiv blau gefärbten Flüssigkeiten auf.

Die Hydrate der Säuren des Tantals hingegen werden bei vorstehender Behandlung weder gefärbt noch gelöst.

**Bestimmung des Atomgewichts des Neptuniums
und Zusammensetzung des Kalium-Neptun-
fluorids.**

Hydrat der Neptunsäure wurde in Flusssäure gelöst, mit Fluorkalium versetzt und krystallisirt.

Man erhielt dabei ein Kalium-Neptunfluorid von dem Ansehen des blättrigen Kalium-Niobfluorids.

Man löste dasselbe in wenig heissem Wasser. Beim Erkalten dieser Lösung erstarrte sie zu einem Brei zarter

110 Hermann: Ueber die Verbindungen der Metalle

Blättchen, die zwischen Filtrirpapier ausgepresst und bei der Temperatur des Zimmers getrocknet wurden. Das so dargestellte Kalium-Neptunfluorid gab bei der Analyse vermittelst Schwefelsäure:

Wasser 6 pCt.

Neptunsäure 45,75 pCt. = 57,54 Neptunfluorid = 87,18 Neptunium.

Schwefelsaures Kali 54,70 pCt. = 24,52 Kalium = 86,46 KFl = 11,94 Fl.

Differenz zwischen Metallsäure und Metallfluorid: 11,79.

Fluor des Metallfluorids: $11,79 \times 1,727 = 20,36$ Fl.

Proportion von Fluor im Fluorkalium und Metallfluorid: 11,94 : 20,36
= 1 : 1,70. Angenommen 1 : 1,75.

Aus dieser Proportion von 1:1,75 folgt, dass auf 4 Atome Fluorkalium eine Menge von Metallfluorid enthalten ist, welche 7 Atome Fluor enthält.

Da ausserdem in den blättrigen Kalium-Metallfluoriden der Metalle der Tantalgruppe stets 2 Atome Kalium auf 1 Atom Metall enthalten sind, so erhält man aus obigen Zahlen, nämlich 24,52 Kalium auf 37,18 Neptunium, das Atomgewicht des Neptuniums zu 118,2, oder in ganzen Zahlen zu 118.

Die chemische Formel des Kalium-Neptunfluorids ist nach diesen Berechnungen: $4 \text{ KFl} + \text{Np}_2 \text{ Fl}_7 + 2 \text{ H}_2\text{O}$.

Diese Formel giebt:

		Berechnet.	Gefunden:
2 Np	236	87,10	87,18
4 K	156	24,46	24,52
11 Fl	209	92,80	92,30
2 H ₂ O	36	5,64	6,00
	637	100,00	100,00

Die Atomgewichte der Metalle der Tantalgruppe bilden daher folgende Reihe:

Tantal	176
Neptunium	118
Niobium	114,2
Ilmenium	104,8

Ueber die Zusammensetzung der Hydrate der nach der Formel M_2O_7 , zusammengesetzten Säuren der Metalle der Tantalgruppe.

Wenn man diese Säuren mit ihrer sechsfachen Menge saurem schwefelsaurem Kali schmilzt und hierauf die Schmelze mit Wasser so lange auslaugt, als das ablaufende Waschwasser noch auf Schwefelsäure reagirt, so bleiben auf den Filtern Hydrate der Metallsäuren, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure folgende Beschaffenheit hatten.

Das Hydrat von Neptunsäure bildete ein lockeres, weisses Pulver von dem Ansehen der *Magnesia alba*.

Beim Anfeuchten mit Wasser bildete es eine plastische thonähnliche Masse.

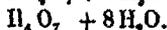
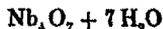
Beim Erhitzen des getrockneten Hydrats bis zum Glühen verlor dasselbe 81,5 pCt. Wasser und zeigte dabei ein lebhaftes Verglimmen, was eine Veränderung des Atomvolumens der in dem Hydrat enthaltenen gewesenen Metallsäure andeutet.

Die Formel des Hydrats der Neptunsäure ist nach obiger Wasserbestimmung: $Np_2O_7 + 15 H_2O$.

Diese Formel giebt:

		Berechnet.	Gefunden.
Np_2O_7	584,0	68,59	68,50
15 H_2O	270,0	31,41	31,50
	854,0	100,00	100,00

Auf gleiche Weise, durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali und Auswaschen dargestellte Hydrate von Nb_2O_7 und Il_2O_7 hatten die Zusammensetzung:



Sie enthielten mithin viel weniger Wasser als das Hydrat der Neptunsäure; auch waren sie nicht so locker als dieses, bildeten mit Wasser keine plastische Masse und zeigten beim Erhitzen kein Verglimmen.

Das spec. Gewicht der aus obigem Hydrat durch Glühen dargestellten Neptunsäure betrug 4,51.

112 Hermann: Ueber die Verbindungen der Metalle

Das spec. Gewicht der aus $Nb_4O_7 + 7H_2O$ dargestellten Niobsäure betrug 4,57 und ihre sterische Formel

$$\text{war } \frac{Nb_4}{1} \frac{O_7}{1,66}.$$

Atomvolum und spec. Gewicht des Neptuniums.

Da ich nur die geringe Menge von 40 Gran Hydrat der Neptunsäure zu meiner Disposition hatte, so war es mir nicht möglich, metallisches Neptunium darzustellen und sein spec. Gewicht und Atomvolum direct zu bestimmen.

Diese Grössen lassen sich aber berechnen, wenn man dabei von der Voraussetzung ausgeht, dass die durch Glühen von Hydrat dargestellte Neptunsäure (Np_4O_7) dieselbe sterische Constitution besitzt, wie die auf gleiche Weise dargestellte Niobsäure, nämlich: $\frac{Np_4}{1} \frac{O_7}{1,66}$.

Da das Atomgewicht von $\frac{Np_4}{1} \frac{O_7}{1,66} = 584$ ist, so beträgt sein Atomvolum $\frac{584}{4,51} = 129,5$. Zieht man von dieser Zahl das Atomvolum von $\frac{O_7}{1,66} = 58,33$ ab, so erhält man als Atomvolum von $\frac{Np_4}{1}$ die Zahl 71,17, oder als Atomvolum von 1 Atom Neptunium die Zahl $\frac{71,17}{4} = 17,79$, eine Zahl, die sehr nahe kommt der Zahl 18, welche man als Atomvolum des Neptuniums betrachten kann.

Das spec. Gewicht des Neptuniums würde daher betragen: $\frac{118}{18} = 6,55$.

Die Atomgewichte, Atomvolum und spec. Gewichte der Metalle der Tantalgruppe sind daher folgende:

	Atom- gewichte.	Atom- volums.	Berechnete spec. Gew.	Beobachtete spec. Gew.
Tantal	176	16,5	10,86	10,77 H. Rose.
Niobium	114,2	17,0	6,52	6,60 do.
Ilmenium	104,6	17,5	5,94	5,97 H.
Neptunium	118	18,0	6,53	?

Man ersieht zugleich aus vorstehender Tabelle, dass sich auch das Neptunium dem allgemeinen Gesetze unterordnet, nach welchem die Atomvolums isochemischer Elemente zu einander in rationellen Verhältnissen stehen und entweder unter einander gleich sind, oder progressive Reihen mit gleichen Differenzen bilden.

Die Atomvolums der Metalle der Tantalgruppe bilden nämlich folgende Progression:

Tantal		16,5
Niobium	$16,5 + 1 \times 0,5 =$	17,0
Ilmenium	$16,5 + 2 \times 0,5 =$	17,5
Neptunium	$16,5 + 3 \times 0,5 =$	18,0.

Verbindungen der Neptunsäure mit Natron.

Wenn man eine mit ihrer 25fachen Menge Wasser verdünnte Lösung von Neptunfluorid zum Kochen bringt und derselben Natronhydrat in Ueberschuss hinzusetzt, so erhält man einen amorphen Niederschlag von neptunsaurem Natron.

Wenn man dann diesen Niederschlag von der Natronlauge abscheidet und nun mit seiner 25fachen Menge von reinem Wasser zum Kochen bringt, so bleibt er ungelöst.

Wenn man dagegen Neptunsäure mit Natronhydrat schmilzt und den Ueberschuss des Natronhydrats durch Wasser auszieht, so löst sich jetzt das so dargestellte neptunsaure Natron in kochendem Wasser vollständig auf und setzt sich beim Erkalten der Lösung in prismatischen Krystallen ab.

Das Neptunfluorid und die Neptunsäure verhalten sich demnach gegen Natron ganz ähnlich wie Tantalfluorid und

114 Hermann: Ueber die Verbindungen der Metalle

Tantalsäure; nur krystallisirt das tantalsaure Natron nicht in Prismen, sondern in hexagonalen Tafeln.

Dagegen verhalten sich die Fluoride von Niobium und Ilmenium gegen Natronhydrat und die Natronsalze der Säuren von Niobium und Ilmenium gegen Wasser, wie wir bereits gesehen haben, ganz verschieden.

Ueber quantitative Bestimmung der Säuren der Metalle der Tantalgruppe in Gemengen derselben.

Es giebt eine grosse Anzahl von Mineralien, welche in ihrer Mischung Säuren der Metalle der Tantalgruppe enthalten. Manche dieser Mineralien sind aber so selten, dass man gewöhnlich nur über geringe Mengen derselben disponiren kann. Es handelt sich besonders in diesen Fällen darum, Methoden zu besitzen, um auch in kleinen Quantitäten solcher Gemenge von Metallsäuren ihre einzelnen Bestandtheile quantitativ bestimmen zu können.

In Betreff der Säuren des Tantals und Neptuniums macht dies keine besonderen Schwierigkeiten, da die Kalium-Tantalfluoride schwer löslich sind und leicht durch Krystallisation abgeschieden werden können. Das Kalium-Neptunfluorid dagegen ist sehr leicht löslich und sammelt sich nach dem Auskrystallisiren der Kalium-Niob- und Ilmenfluoride in der Mutterlauge an, aus der es durch Natronhydrat in Verbindung mit Natron abgeschieden werden kann.

Durch Eindampfen, sowohl der Kalium-Tantalfluoride, als auch des neptunsauren Natrons mit saurem schwefelsaurem Kali, Auswaschen der Schmelze und Glühen der Hydrate erhält man die Tantalsäure und Neptunensäure im reinen Zustande.

Hat man demnach in einer abgewogenen Quantität des Gemenges der Säuren der Tantalgruppe auf vorstehende Weise die Quantität der Säuren des Tantals und Neptuniums bestimmt, so ergiebt sich aus der Differenz die Summe der in dem Gemenge enthaltenen Säuren des

Niobiums und Ilmeniums, deren gegenseitige Proportion aus dem Atomgewichte des in ihrem gemengten blättrigen Kalium-Metallfluoride enthaltenen Metalls berechnet werden kann.

Ueber Scheidung der Säuren von Niobium und Ilmenium.

Scheidungen der Säuren von Niobium und Ilmenium lassen sich nur durch fractionirte Krystallisationen ihrer Metallfluoride und ihrer Natronsalze ausführen, was den Besitz grösserer Quantitäten von Material voraussetzt.

Diese Scheidungen beruhen auf der verschiedenen Löslichkeit obiger Verbindungen in Wasser.

Kalium-Niobfluoride brauchen 12—15 Theile Wasser von 10° zu ihrer Lösung; Kalium-Ilmenfluoride dagegen 25—30 Theile.

Natronsalze der Säuren von Niobium sind fast unlöslich in Flüssigkeiten, welche überschüssiges Natronhydrat enthalten.

Natronsalze der Säuren des Ilmeniums sind zwar ebenfalls sehr schwer löslich in natronhaltigen Flüssigkeiten, doch nicht in so hohem Grade, wie die Natronsalze der Säuren des Niobiums.

Als Beispiel einer Scheidung der Säuren und Fluoride von Niobium und Ilmenium möge Folgendes dienen.

Man stellte aus dem oben beschriebenen Gemenge von Columbit und Ferroilmenit Kalium-Metallfluoride dar, entfernte das Kalium-Tantalfluorid und liess das Gemenge von Kalium-Niob- und Ilmenfluorid auskrystallisiren. Eine Probe dieser gemengten blättrigen Fluoride wurde der Analyse durch Eindampfen mit Schwefelsäure unterworfen.

100 Theile gaben dabei:

Wasser 6,0.

Metallsäuren 44,50 = 56,98 Metallfluoride = 85,48 Metalle.

Schwefelsaures Kali 55,60 = 24,91 Kalium = 87,04 KFl = 12,18 Fl.

Differenz zwischen Metallfluoriden und Metallsäuren 12,48.

Fluor in den Metallfluoriden $12,48 \times 1,727 = 21,46$.

Metalle in den Metallfluoriden $56,98 - 21,46 = 35,47$.

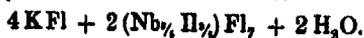
Atomgewicht der Metalle $24,91 : 35,47 = 78 : 111,0$.

116 Hermann: Ueber die Verbindungen der Metalle

Aus diesem Atomgewichte des Metallgemenges von 111,0 folgt demnach, dass die Metalle aus einem Gemenge von $\frac{2}{5}$ Niobium und $\frac{3}{5}$ Ilmenium bestehen, denn:

$$\begin{array}{r} 2 \times 104,6 = 209,2 \\ 3 \times 114,2 = 342,6 \\ \hline 551,8 \\ \hline 5 = 110,3. \end{array}$$

Diese Zusammensetzung des gemengten Kalium-Metallfluorids entspricht demnach der Formel



Diese Formel erfordert nämlich:

	Berechnet.	Gefunden.
2 (Nb $\frac{1}{2}$ Il $\frac{1}{2}$)	220,8	85,47
4 K	156,0	24,94
11 Fl	209,0	33,59
2 H ₂ O	36,0	6,00
	<hr/> 621,8	<hr/> 100,00
	100,00	100,00

Die aus diesem Kalium-Metallfluoride abgeschiedene Metallsäure färbte das Phosphorsalz braun.

Zur Scheidung der in diesen gemengten Kalium-Metallfluoriden enthaltenen Fluoride von Ilmenium und Niobium wurden 880 Theile derselben in ihrer 10fachen Menge heissen Wassers gelöst und die Lösung bis 10° abgekühlt. Dabei krystallisirten 220 Theile Kalium-Metallfluorid No. 1.

Die hiervon abgeschiedene Lösung wurde auf ihr halbes Volum eingedampft und wieder abgekühlt. Dabei krystallisirten 290 Theile Kalium-Metallfluorid No. 2.

Auf gleiche Weise wurden noch erhalten 200 Theile Kalium-Metallfluorid No. 3.

In der hiervon abgeschiedenen Mutterlauge war jetzt noch ein Gemenge von Kalium-Niobfluorid und Kalium-Neptunfluorid enthalten, die durch Zusatz von überschüssigem Natronhydrat in Natronsalze umgewandelt und auf die bereits angegebene Weise geschieden wurden.

Was nun die Zusammensetzung dieser fractionirten Kalium-Metallfluoride anbelangt, so bestand No. 1 grössten-

der Tantalgruppe, so wie über Neptunium. 117

theils aus Kalium-Ilmenfluorid und No. 3 grösstentheils aus Kalium-Niobfluorid.

Durch Umkrystallisiren dieser Fluoride wurden sie im reinen Zustande erhalten.

No. 2 dagegen bestand aus einem Gemenge von Kalium-Ilmen- und Kalium-Niobfluoriden und wurde durch Umwandeln in Natronsalze zerlegt.

Diese Operation wurde wie folgt ausgeführt.

Man löste No. 2 in seiner 25fachen Menge Wasser und setzte zu der bis zum Kochen erhitzten Lösung auf 1 Theil Fluorid 2 Theile Natronhydrat.

Nach der Abkühlung der stark alkalischen Flüssigkeit hatten sich die Natronsalze fast vollständig in kleinen Krystallen abgesetzt.

Man schied dieselben von der Mutterlauge, löste sie in ihrer 25fachen Menge kochenden Wassers und setzte zu der klaren Lösung nach und nach in kleinen Portionen Natronlösung so lange hinzu, bis sich niobsaures Natron anfang auszuschcheiden.

Die Flüssigkeit wurde anfänglich in einem bis 50° erwärmten Raume und später bis 25° abgekühlt. Dabei bildete sich niobsaures Natron in ziemlich grossen prismatischen Krystallen, während das beigemengte ilmensaure Natron in Lösung blieb.

Aus dieser Lösung fällte man dann die Ilmensäure durch Salzsäure und Ammoniak und reinigte sie durch Umwandlung in Kalium-Ilmenfluorid und Krystallisiren.

Zusammensetzung der aus $\frac{1}{7}$ niobiger Säure und $\frac{1}{7}$ ilmeniger Säure dargestellten Kalium-Metallfluoride.

Diese Verbindungen hatten dieselbe Form, wie die aus Nb_2O_3 , NbO_2 , Il_2O_3 und IlO_2 dargestellten Kalium-Metallfluoride.

Sie wurden durch Eindampfen mit Schwefelsäure zerlegt und gaben dabei folgende Resultate.

118 Hermann: Ueber die Verbindungen der Metalle

a. Kalium-Niobfluorid.

100 Theile gaben:

Wasser 5,89.

$\frac{1}{7}$ niobige Säure (Nb_4O_7) 44,81.

Schwefelsaures Kali 55,18.

Nach der bereits angegebenen Methode berechnet, entsprechen diese Verhältnisse der Formel: $4 K Fl + Nb_4 Fl_7 + 2 H_2O$.

		Berechnet.	Gefunden.
2 Nb	238,4	36,30	36,70
4 K	156,0	24,78	24,78
11 Fl	209,0	38,20	38,68
2 H ₂ O	36,0	5,72	5,89
	639,4	100,00	100,00

Die aus diesem Fluoride abgeschiedene $\frac{1}{7}$ niobige Säure färbte das Phosphorsalz in der inneren Flamme intensiv blau.

b. Kalium-Ilmenfluorid.

100 Theile gaben:

Wasser 6,38.

$\frac{1}{7}$ ilmenige Säure (Il_4O_7) 48,77.

Schwefelsaures Kali 55,94.

Diese Proportionen entsprechen der Formel: $4 K Fl + Il_4 Fl_7 + 2 H_2O$.

		Berechnet.	Gefunden.
2 Il	209,2	34,28	34,60
4 K	156,0	25,57	25,07
11 Fl	209,0	34,26	34,00
2 H ₂ O	36,0	5,89	6,38
	610,2	100,00	100,00

Die aus diesem Fluoride abgeschiedene $\frac{1}{7}$ ilmenige Säure färbte das Phosphorsalz in der inneren Flamme braun.

Ueber die Zusammensetzung der Natronsalze von Nb_4O_7 und Il_4O_7 .

Die krystallisirten Natronsalze der Säuren von Niobium und Ilmenium wurden aus ihren Fluoriden durch Fällung

mit überschüssigem Natronhydrat, Wiederauflösung in ihrer 25fachen Menge reinen kochenden Wassers, allmählichem Zusatz von Natronhydrat, bis zur anfänglichen Ausscheidung und langsamer Abkühlung der Flüssigkeit dargestellt.

a. Krystallisirtes Natronsalz der $\frac{1}{2}$, niobigen Säure.

Dasselbe bildete vierseitige monoklinische Prismen der Combination $\infty P. OP. P\infty$.

Die Krystalle setzen sich gewöhnlich in einzelnen Individuen ab. Sie sind farblos, durchsichtig, glasglänzend und luftbeständig.

Mit Phosphorsalz in der inneren Flamme geschmolzen geben die Natronsalze der Säuren des Niobiums blaue Gläser.

Die Analysen der Natronsalze der Säuren des Niobiums und Ilmeniums werden am besten dadurch ausgeführt, dass man die in einem Strome von kohlenstoffreicher Luft entwässerten Salze mit saurem schwefelsaurem Ammoniak schmilzt. Es entsteht dabei eine klare Schmelze, die bei der Auflösung in Wasser eine trübe Flüssigkeit giebt, aus der Ammoniak Hydrate der Metallsäuren fällt, die nach dem Auswaschen und Glühen die Metallsäuren in Form von Stücken mit glattem glasartigem Bruche und starkem diamantähnlichem Glanze hinterlassen.

Das Natronsalz der $\frac{1}{2}$, niobigen Säure war nach der Formel $2 Na_2O, Nb_2O_5 + 11 H_2O$ zusammengesetzt.

		Berechnet.	Gefunden.
Nb_2O_5	568,8	63,86	63,20
$2 Na_2O$	124,0	13,92	14,18
$11 H_2O$	198,0	22,22	22,62
	890,0	100,00	100,00

b. Krystallisirtes Natronsalz der $\frac{1}{2}$, ilmenigen Säure.

Dieses Salz krystallisirt hexagonal. Es bildet zarte Prismen, die gewöhnlich zu reifähnlichen oder farnkrautblättrigen Aggregaten verwachsen sind.

120 Hermann: Ueber die Verbindungen der Metalle

Die Krystalle sind farblos, im frischen Zustande durchsichtig. Beim Liegen an der Luft werden sie aber bald trübe und undurchsichtig.

Mit Phosphorsalz geben die Natronsalze der Säuren des Ilmeniums braune Gläser.

Die Krystalle der Natronsalze, nicht allein der $\frac{1}{7}$ ilmenigen Säure, sondern auch der anderen, nach den Formeln H_2O_7 und H_2O_8 zusammengesetzten Säuren des Ilmeniums, können daher leicht von den Natronsalzen der Säuren des Niobiums, sowohl durch die verschiedene Färbung, welche sie dem Phosphorsalze ertheilen, als auch durch ihre verschiedene Krystallform, ihren verschiedenen Wassergehalt und ihr Trübwerden beim Liegen an der Luft unterschieden werden.

Das Natronsalz der $\frac{1}{7}$ ilmenigen Säure war nach der Formel $2\text{Na}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}_7 + 13\text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt.

	Berechnet.	Gefunden.
H_2O_7	530,4	53,97
$2\text{Na}_2\text{O}$	124,0	14,46
$13\text{H}_2\text{O}$	294,0	26,51
	888,4	100,00
	100,00	100,00

Ueber die Zusammensetzung der Kalisalze von Nb_2O_7 und H_2O_7 .

Diese Verbindungen werden am einfachsten dargestellt, wenn man die pulverförmigen, aus ihren Sulfaten durch Auswaschen dargestellten Hydrate der Metallsäuren in kochender Kalilauge löst, welche doppelt so viel Kalihydrat enthält, als man Metallsäure verwendet.

Man verdampfe diese Lösungen anfänglich über freiem Feuer und später bei grösserer Concentration über Schwefelsäure im leeren Raume.

Dabei ist zu bemerken, dass das Kalihydrat gewöhnlich kleine Mengen von Natronhydrat enthält. In Folge davon bildet sich in den concentrirten Lösungen ein weisses Pulver, welches auch manchmal schuppige und kugelige Aggregate bildet. Diese Ausscheidungen bestehen

der Tantalgruppe, so wie über Neptunium. 121

aus Kali-Natron-Doppelsalzen der Metallsäuren und müssen entfernt werden, bevor die reinen Kalisalze krystallisiren.

a. Kalisalz der $\frac{4}{7}$ niobigen Säure.

Dasselbe bildet grosse, dick tafelförmige, monoklinische Krystalle. Dieselben sind anfänglich klar, werden aber an der Luft bald trübe.

Bei der Analyse zeigte sich die Verbindung nach der Formel $3 K_2O, Nb_4 O_7 + 11 H_2O$ zusammengesetzt.

	Berechnet.	Gefunden.
$Nb_4 O_7$	568,8	54,42
$3 K_2O$	282,0	26,70
$11 H_2O$	198,0	18,88
	1048,8	100,00
		100,00

b. Kalisalz der $\frac{4}{7}$ ilmenigen Säure.

Auf gleiche Weise wie das Kalisalz der $\frac{4}{7}$ niobigen Säure dargestellt, wurden zwei verschiedene Verbindungen erhalten.

Die eine dieser Verbindungen war nach der Formel $3 K_2O, Il_4 O_7 + 15 H_2O$ zusammengesetzt; die andere dagegen entsprach der Formel $7 K_2O, 2 Il_4 O_7 + 27 H_2O$.

Die Verbindung mit $3 K_2O$ war in reihen- und netzförmig verwachsenen Rhomboëdern krystallisirt.

Die Verbindung mit $7 K_2O$ bildete hexagonale Prismen mit der Basis und Abstumpfungen der Endkanten durch eine hexagonale Pyramide.

Die Verbindung mit $3 K_2O$ hatte die Zusammensetzung:

	Berechnet.	Gefunden.
$Il_4 O_7$	580,4	49,01
$3 K_2O$	282,0	26,05
$15 H_2O$	270,0	24,94
	1082,4	100,00
		100,13

Die Verbindung mit $7 K_2O$ bestand aus:

	Berechnet.	Gefunden.
$2 Il_4 O_7$	1060,8	49,32
$7 K_2O$	658,0	30,59
$24 H_2O$	497,0	30,08
	2150,8	100,00
		100,00

Ueber Darstellung von Ilmensäure (IlO_3) und
Ilmenium-Kaliumfluorid.

Die Ilmensäure mit 3 Atomen Sauerstoff war bisher noch nicht bekannt. Kürzlich habe ich aber diese Verbindung bei einer verunglückten Reduction von Ilmenium aus Kalium-Ilmenfluorid erhalten.

Bei dieser Reduction war nämlich das Salzgemenge zu lange im Feuer geblieben und der Zutritt von Luft nicht vollständig gehemmt worden.

Als man die Schmelze mit Wasser behandelte, löste sie sich vollständig auf. Das reducirte Ilmenium hatte sich daher wieder vollständig oxydirt, hatte aber dabei nicht, wie bei der Oxydation des Ilmeniums durch Erhitzen unter Zutritt von Luft, Unterilmensäure (Il_2O_3), sondern, in Folge der gleichzeitigen Einwirkung von Kaliumoxyd und der höheren Temperatur, Ilmensäure (IlO_3) gebildet.

Man benutzte diesen Umstand, um die Eigenschaften der 3atomigen Ilmensäure, die Zusammensetzung ihrer Kali- und Natronsalze und ihres Kali-Ilmenfluorids kennen zu lernen.

a. Ilmensäure (IlO_3).

Dieselbe wurde erhalten durch Eindampfen ihres Kalium-Ilmenfluorids mit Schwefelsäure, Anwaschen der Schmelze und Glühen des dabei gebildeten Hydrats.

Weisses Pulver, welches das Phosphorsalz braun färbte.

Das spec. Gewicht dieser pulverförmigen Ilmensäure betrug 4,311.

b. Kalium-Ilmenfluorid ($3\text{KFl} + \text{IlFl}_6 + \text{H}_2\text{O}$).

Oben erwähnte, bei der verunglückten Reduction von Ilmenium erhaltene Schmelze wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure übersäuert und durch Ammoniak gefällt.

Der Niederschlag wurde, ohne zuvor ausgewaschen zu werden, mit Schwefelsäure, unter Zusatz von schwefelsaurem Kali eingedampft und das Salz geschmolzen.

der Tantalgruppe, so wie über Neptunium. 123

Beim Aufweichen der Schmelze blieb Sulfat der Ilmensäure ungelöst, das sich beim Waschen mit viel Wasser in Hydrat umwandelte.

Dieses Hydrat wurde in Flusssäure gelöst, mit Fluorkalium versetzt und krystallisirt.

Dabei bildeten sich körnige Krystalle von Kaliumilmensfluorid, welches beim Umkrystallisiren blättrig krystallisirte.

100 Theile der letzteren gaben bei der Analyse:

Wasser 4,58.
 Ilmensäure 88,01.
 Schwefelsaures Kali 61,62.

Aus diesen Proportionen ergibt sich die Formel:
 $3 \text{KFl}, 11 \text{Fl}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

		Berechnet.	Gefunden.
Il	104,6	25,49	26,05
3 K	117,0	28,49	27,68
9 Fl	171,0	41,64	41,79
H ₂ O	18,0	4,88	4,58
	410,6	100,00	100,00

Ueber die Verbindungen der Ilmensäure mit Natron und Kali.

b. Ilmensaures Natron.

Das ilmensaure Natron wurde aus vorstehendem Fluoride durch Füllen mit überschüssigem Natronhydrat und Umkrystallisiren dargestellt.

Es bildete monoklinische vierseitige Prismen mit den Flächen von $\infty P \cdot OP$.

Das Salz war nach der Formel $2 \text{Na}_2\text{O}, 8 \text{IlO}_3 + 9 \text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt.

		Berechnet.	Gefunden.
8 IlO ₃	457,8	61,55	61,22
2 Na ₂ O	124,0	16,87	16,56
9 H ₂ O	162,0	21,78	21,78
	743,8	100,00	100,00

b. Ilmensaures Kali.

Das ilmensaure Kali wurde dargestellt durch Auflösen von Ilmensäurehydrat in einer Kalilauge, welche doppelt so viel Kalihydrat enthielt, als Ilmensäure angewandt wurde.

Nach der Concentration der Lösung über Schwefelsäure bildeten sich erbsengrosse Krystalle, die bei flüchtiger Betrachtung dicke hexagonale Prismen mit der Basis zu sein schienen. Bei genauerer Untersuchung zeigte es sich aber, dass die Basis nicht genau rechtwinklig gegen die Seitenkanten des Prismas geneigt war. Auch fand sich, dass die schärfste Seitenkante zwischen Basis und Prisma durch eine schmale Fläche abgestumpft war.

Die Krystalle waren daher monoklinisch und bestanden aus der Combination $\infty P \cdot \infty P \infty \cdot OP \cdot + P \infty$.

Das Salz war nach der Formel $K_2O, 11O_3 + 3H_2O$ zusammengesetzt.

		Berechnet.	Gefunden.
$11O_3$	152,6	50,77	51,14
K_2O	94,0	31,27	30,11
$3H_2O$	54,0	17,96	18,75
	300,6	100,00	100,00

Darstellung von Niobium und Ilmenium.

Zur Reduction dieser Metalle bedient man sich am besten ihrer Kalium-Metallfluoride.

Man vermische Kalium-Niobfluorid oder Kalium-Ilmenfluorid mit ihrem gleichen Gewichte Chlorkalium und entwässere das Gemenge durch starkes Erhitzen.

Hierauf zerreiße man das entwässerte Gemisch zu feinem Pulver, bringe dasselbe in einen Tiegel aus Schmiedeeisen, setze ihm sein halbes Gewicht Kalium hinzu, bedecke das Gemenge mit einer dicken Schicht von trockenem Chlorkalium und verschliesse den Tiegel.

Den so beschickten eisernen Tiegel setze man in einen hohen hessischen Schmelztiegel, fülle den Raum über dem eisernen Tiegel mit kleinen Stücken frisch ausgeglühter

Kohle aus und bringe das Gemenge der Salze mit Kalium in einem Windofen zum Schmelzen.

Die Reduktion der Metallfluoride durch das Kalium kündigt sich durch schwache Detonationen an. Nach dem Aufhören derselben hebe man den Tiegel aus dem Feuer und lasse ihn langsam erkalten.

Die erkaltete Schmelze schlage man in kleine Stücke und werfe dieselben in ein mit Wasser gefülltes Gefäß. Dabei lösen sich die Salze und das noch vorhandene überschüssige Kalium unter Wasserstoffentwicklung auf und die reduirten Metalle setzen sich in der Form von schwarzen Pulvern aus der Flüssigkeit ab.

Man sammele sie auf Filtern und trockne sie im luftleeren Raume über Schwefelsäure.

Wenn man die so dargestellten Metalle bei Zutritt von Luft erhitzt, so verbrennen sie mit schwach leuchtender Flamme und unter Bildung von Wasser.

Die schwarzen Metallpulver enthalten daher eine geringe Menge von Wasserstoff; doch dürfte derselbe nicht chemisch gebunden, sondern bloss adhärend sein, da seine Menge gering und variirend ist. Das Niobium enthielt nur 0,726 pCt. und das Ilmenium nur 0,28 pCt. Wasserstoff.

Ueber die Quantität von Sauerstoff, welche Niobium und Ilmenium beim Erhitzen aus der Luft aufnehmen.

Bei der Oxydation durch Erhitzen an der Luft nehmen Niobium und Ilmenium sehr verschiedene Mengen von Sauerstoff auf.

100 Theile Niobium erhöhten dabei ihr Gewicht auf 120,49 Theile und bildeten dabei unterniobige Säure (Nb_2O_5).

Die unterniobige Säure besteht daher aus:

		Berechnet.	Gefunden.
2 Nb	228,4	82,68	82,99
3 O	48,0	17,37	17,01
	276,4	100,00	100,00

126 Hermann: Ueber die Verbindungen der Metalle

100 Theile Ilmenium nahmen dagegen beim Erhitzen an der Luft 37,96 Theile Sauerstoff auf und bildeten Unterilmensäure (I_2O_3).

Die Unterilmensäure besteht daher aus:

		Berechnet.	Gefunden.
2 H	309,2	72,84	72,48
5 O	80,0	27,66	27,52
	<u>389,2</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Vergleichen wir jetzt die Sauerstoffmengen, welche 100 Theile Niobium aus der Luft aufnehmen sollen, die von anderen Chemikern angegeben wurden, so finden wir folgende Zahlen:

20,60 H. Rose;
 19,30 Delafontaine;
 38,00 Marniac.

Woher kommen diese Differenzen?

H. Rose's Zahl (20,60) stimmt mit der von mir gefundenen Zahl (20,49) nahe überein.

Marniac's Zahl (38) kann sich daher nicht auf Niobium beziehen, stimmt aber mit der Zahl überein, welche ich für Ilmenium fand, nämlich 37,96.

Es fragt sich jetzt: Wie konnte H. Rose reines Niobium aus Columbit von Bodenmais und Marniac reines Ilmenium aus Columbit von Haddam erhalten?

Dieses Räthsel wird sich durch folgende Betrachtungen lösen lassen.

H. Rose benutzte, wie gesagt, zu seinen Untersuchungen über das Niobium eine Metallsäure, die er aus Columbit von Bodenmais dargestellt hatte.

Diese Metallsäure wurde in Chlorid umgewandelt und dieses liess sich in ein weniger flüchtiges weisses Chlorid und in ein flüchtigeres gelbes Chlorid zerlegen.

H. Rose verwandte grosse Mühe und Sorgfalt darauf, um das weisse Chlorid möglichst rein darzustellen.

Dadurch gelang es H. Rose, sehr reines Niobchlorid (NbCl_5) zu erhalten, und er konnte daraus reine unterniobige Säure (Nb_2O_5) und andere Niobpräparate darstellen, die er zu seinen Untersuchungen über das Niobium verwandte.

Deshalb stimmen auch H. Rose's Angaben über die Eigenschaften des Niobiums und die Zusammensetzung seiner Verbindungen sehr genau mit den meinigen überein.

Was nun das gelbe Chlorid anbelangt, welches H. Rose bei diesen Arbeiten erhielt, so war H. Rose der irrigen Ansicht, dass dasselbe das Chlorid eines neuen Metalls sei, welches er Pelopium nannte. Als charakterische Eigenschaften des Pelopiums gab H. Rose an: sein hohes spec. Gewicht, welches bis 6,7 stieg und braune Färbung des Phosphorsalzes durch die Pelopsäure.

Als ich dann später fand, dass der Columbit von Bodenmais, ausser unterniobiger Säure, eine zwar schwankende, aber bis auf 24,26 pCt. steigende Menge von Tantalsäure und 18,86 pCt. unterilmenige Säure enthalte, welche die charakteristische Eigenschaft besitze, das Phosphorsalz braun zu färben; so folgte aus diesen Beobachtungen, dass H. Rose's gelbes Pelopchlorid ein Gemenge von Tantalchlorid und Ilmenchlorid sei und dass H. Rose's Pelopium nicht existire.

H. Rose hat daher durch seine Untersuchungen über das angebliche Pelopium, namentlich durch dessen Eigenschaft, das Phosphorsalz braun zu färben, die Existenz des Ilmeniums, und durch das hohe spec. Gewicht des Pelopiums, das Vorkommen von Tantalsäure im Columbit von Bodenmais bestätigt; allerdings ohne sich dessen bewusst zu werden, da H. Rose sowohl das Vorkommen von Tantalsäure in den Columbiten, als auch die Existenz des Ilmeniums bestritt.

Was nun den Umstand anbelangt, dass Marignac mit der Metallsäure des Columbites von Haddam ein Kalium-Metallfluorid erhielt, welches bei der Reduction statt Niobium, wie Marignac voraussetzte, Ilmenium ergab, welches beim Erhitzen an der Luft statt 20,49 Theile 38 Theile Sauerstoff aufnahm, so erscheint dieser Umstand auf den ersten Blick paradox, um so mehr, als auch Marignac die Existenz des Ilmeniums nicht allein geleugnet hat, sondern auch noch bis jetzt bei seinem Irrthum zu beharren scheint.

128 Hermann: Ueber die Verbindungen der Metalle

Aber auch dieser Umstand erklärt sich sehr einfach.

Ich habe nämlich gefunden, dass die Metallsäure des Columbits von Haddam, die Marignac vorzugsweise zu seinen Untersuchungen über die Verbindungen des Niobiums verwandte, bestehe aus:

Ta ₂ O ₃	11,77
Nb ₂ O ₃	41,17
Il ₂ O ₃	25,74
	<hr/>
	78,68

Marignac bereitete aus diesem Gemenge Kalium-Metallfluorid und schied das Kalium-Tantalfluorid durch Krystallisation ab. Dabei blieb also ein Gemenge von $\frac{3}{8}$ Kalium-Niobfluorid und $\frac{2}{8}$ Kalium-Ilmenfluorid in Lösung.

Bei einer fractionirten Krystallisation dieses Gemenges von Fluoriden konnte also Marignac bei der ersten Krystallisation fast reines Kalium-Ilmenfluorid, und aus diesem durch Reduction Ilmenium erhalten.

Dieser Irrthum war um so leichter möglich, da Kalium-Niobfluorid und Kalium-Ilmenfluorid gleiche Form und nahe gleiche Zusammensetzung besitzen und daher nur schwer von einander zu unterscheiden sind, wenn man bei diesen Untersuchungen nicht das Löthrohr zu Hilfe nimmt. Marignac giebt aber bei seinen Untersuchungen über das Niobium nirgends an, wie sich seine Präparate beim Zusammenschmelzen mit Phosphorsalz verhielten und ob sie dasselbe braun oder blau färbten.

Dadurch hat Marignac's sonst so ausgezeichnete und gewissenhafte Arbeit über das Niobium von ihrem Werthe verloren, da Marignac's Präparate gewöhnlich Gemenge von Niobium und Ilmenium enthielten und in einem Falle sogar aus reinem Ilmenium bestanden.

Glücklicher Weise behalten Marignac's zahlreiche Untersuchungen der Krystallformen der Niobverbindungen ihren vollen Werth, da die Verbindungen von Niobium und Ilmenium isomorph sind und daher die Krystallformen der Niobverbindungen durch Beimengung von Ilmenverbindungen nicht alterirt werden.

Nachtrag.

Zusammenstellung der wichtigeren Verbindungen der Metalle der Tantalgruppe.

I. Verbindungen der Metalle der Tantalgruppe mit Sauerstoff.

1. Nach der Formel RO zusammengesetzte Oxyde.

a. Tantaloxyd (TaO).

Bei der Reduction von Kalium-Tantalfluorid durch Kalium erhielt ich ein schwarzes Pulver, das aus einem Gemenge von Tantal und Tantaloxyd bestand.

Durch Schlämmen wurde das Tantaloxyd isolirt.

Dasselbe bildete ein schwarzes Pulver mit dem spec. Gewichte 7,85.

Beim Erhitzen an der Luft verglimmte das Tantaloxyd zu Untertantalsäure (Ta_2O_5).

b. Nioboxyd (NbO).

Nioboxyd wurde von Delafontaine dargestellt, indem er unterniobige Säure (Nb_2O_3) in einem Porzellanrohre zum starken Glühen brachte und darüber so lange Wasserstoffgas leitete, als noch Gewichtsverlust stattfand:

Hierbei verwandelte sich die unterniobige Säure in ein blauschwarzes Pulver von der Zusammensetzung NbO .

2. Blaue, grüne und braune Oxyde von Niobium und Ilmenium.

Wenn man Chloride von Ilmenium oder Niobium in starker Salzsäure löst, diese Lösungen mit Wasser verdünnt und unter Luftabschluss der Einwirkung von Zink überlässt, so färbt sich die Flüssigkeit anfänglich blau, dann grün, zuletzt braun. Nach der Sättigung der freien Salzsäure durch das Zink schlagen sich braune Flocken nieder und die Flüssigkeit wird farblos.

Wenn man diese braunen Niederschläge auf Filtern

130 Hermann: Ueber die Verbindungen der Metalle

sammelt und auswäscht, so verlieren sie in Folge von Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft ihre braune Farbe und verwandeln sich in weisse Hydrate der unterilmenigen oder unterniobigen Säure.

Hydrate der Säuren von Niobium, Ilmenium oder Neptunium werden beim Kochen mit starker Salzsäure und Zinnfolie zu intensiv blau gefärbten Flüssigkeiten aufgelöst, also dabei nur bis zu ihren blauen Oxyden reducirt, die sich nicht isoliren lassen.

Es ist wahrscheinlich, dass die vorstehend erwähnten blauen, grünen und braunen salzsauren Lösungen entsprechend gefärbte Oxyde des Ilmeniums oder Niobiums enthalten, welche aus verschiedenen Proportionen von RO und R_2O_3 zusammengesetzt sein dürften.

Auf diese Weise würden sich auch die verschiedenen Färbungen, welche die Säuren von Tantal, Niobium, Ilmenium und Neptunium dem Phosphorsalze in der inneren Flamme ertheilen, dadurch erklären, dass die Säuren des Tantals dabei nicht verändert werden und daher farblose Gläser bilden, während die Säuren des Niobiums dabei bis zum blauen Oxyd, die Säuren des Ilmeniums bis zum braunen Oxyd und die Neptunsäure bis zu einem gelben Oxyd reducirt werden.

3. Nach der Formel R_2O_3 zusammengesetzte Säuren.

a. Untertantalige Säure (Ta_2O_5).

Untertantalige Säure ist in vielen Columbiten enthalten und vertritt in diesem Mineral Nb_2O_5 und Il_2O_5 .

Die untertantalige Säure lässt sich aus den Columbiten nicht unverändert abscheiden, da sie sich sowohl beim Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali, als auch bei der Digestion des Columbitpulvers mit concentrirter Flusssäure zu Ta_2O_5 oxydirt.

Die Gegenwart von Ta_2O_5 im Columbit von Bodenmais liess sich aber durch die Gewichtszunahme nach-

weisen, welche die Bestandtheile dieses Minerals nach dem Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali zeigten.

Das Gewicht von 100 Theilen Columbit hatte sich dabei auf 103,68 Theile erhöht, wobei selbstverständlich die Gewichtszunahme, welche das Eisen- und Manganoxydul bei ihrer Umwandlung in Oxyde erlitten hatten, in Abzug gebracht waren.

Die Quantität von Ta_2O_5 , welche in den Columbiten enthalten ist, ist übrigens sehr ungleich. Es enthielten nämlich:

Columbit von Bodenmais	24,23	pCt.
„ „ Haddam	11,77	„
„ „ Grönland	0,56	„

b. Unterniobige Säure (Nb_2O_5).

Unterniobige Säure findet sich ebenfalls in den Columbiten und entsteht durch Erhitzen von Niobium oder Schwefelniobium bei Zutritt von Luft, so wie bei der Zersetzung von weissem Niobchlorid ($NbCl_5$) durch Wasser.

Man kann verschiedene allotropische Modificationen der unterniobigen Säure unterscheiden, nämlich:

pulverförmige,
glasartige und
krystallinische.

Pulverförmige unterniobige Säure entsteht beim Erhitzen von Niobium oder Schwefelniobium unter Zutritt von Luft, so wie beim Schmelzen der glasartigen Säure mit saurem schwefelsaurem Kali, Auswaschen und Glühen. Ihr spec. Gewicht ist 4,85.

Glasartige unterniobige Säure entsteht beim Glühen der aus Lösungen unterniobigsaurer Salze durch Salzsäure und Ammoniak niedergeschlagenen Hydrate. Sie bildet weisse Stücke mit glattem glasartigem Bruch. Ihr spec. Gewicht ist 5,25.

Krystallinische unterniobige Säure entsteht nach Rose durch heftiges Glühen der glasartigen Säure. Ihr spec. Gewicht ist 4,66 — 4,71.

Marignac fand das spec. Gewicht der unterniobigen Säure nur wenig schwankend und im Mittel zu 4,50. Doch muss bemerkt werden, dass der von Marignac untersuchten Säure gewöhnlich unterilmenige Säure beigemischt war. Die sterischen Formeln, Atomvolumen und berechneten spec. Gewichte dieser verschiedenen allotropischen Zustände der unterniobigen Säure sind folgende:

	Sterische Formeln.	Atom-gew.	Atom-volum.	Ber. spec. Gew.	Beobachtete spec. Gewichte.
Glasige Säure	$\frac{\text{Nb}_2}{1} \frac{\text{O}_3}{1,25}$	274,4	52,75	5,23	5,25 H. Rose.
Pulverförmige Säure	$\frac{\text{Nb}_2}{1} \frac{\text{O}_3}{1,50}$	274,4	56,50	4,89	4,85 H.
Krystallinische Säure	$\frac{\text{Nb}_2}{1} \frac{\text{O}_3}{1,66}$	274,4	59,00	4,68	4,685 H. Rose.

Alle diese verschiedenen Modificationen der unterniobigen Säure färben das Phosphorsalz blau.

c. Unterilmenige Säure ($\text{H}_2 \text{O}_3$).

Die unterilmenige Säure findet sich zusammen mit $\text{Ta}_2 \text{O}_3$ und $\text{Nb}_2 \text{O}_3$ in den meisten Columbiten und kann von diesen Säuren, und im Fall auch Neptunsäure vorhanden wäre, auch von dieser, auf dieselbe Weise geschieden werden, die im Anfange dieser Abhandlung für die Abscheidung von $\text{H}_4 \text{O}_7$ angegeben wurde.

Die von mir untersuchten Columbite enthielten in 100 Theilen folgende Mengen von Säuren der Metalle der Tantalgruppe:

- Columbit von Bodenmais $\text{H}_2 \text{O}_3$, 18,84; $\text{Nb}_2 \text{O}_3$, 36,93;
 $\text{Ta}_2 \text{O}_3$ 24,23;
- „ von Haddam $\text{H}_2 \text{O}_3$, 25,74; $\text{Nb}_2 \text{O}_3$, 41,17;
 $\text{Ta}_2 \text{O}_3$ 11,77;
- „ von Grönland $\text{H}_2 \text{O}_3$, 39,73; $\text{Nb}_2 \text{O}_3$, 38,27;
 $\text{Ta}_2 \text{O}_3$ 0,56.

Zu bemerken wäre aber, dass diese Proportionen in verschiedenen Krystallen desselben Fundortes grossen

Schwankungen unterworfen sein können. So enthielt ein Krystall von Columbit aus Grönland obige Proportion von unterilmeniger Säure, während in einem anderen Krystalle die unterilmenige Säure fast vollständig durch unterniobige Säure verdrängt worden war.

Die unterilmenige Säure kann, eben so wie die unterniobige Säure, verschiedene Aggregatzustände annehmen. So ist die durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali und Auswaschen dargestellte Säure pulverförmig, während die aus Lösungen gefällte Säure nach dem Glühen Stücke mit glattem glasartigem Bruche bildet.

Einen wesentlichen Unterschied im spec. Gewichte habe ich aber zwischen beiden Säuren nicht bemerkt.

Das spec. Gewicht der pulverförmigen unterilmenigen Säure betrug 4,35, das der glasigen Säure 4,33.

Beide Modificationen der unterilmenigen Säure färbten das Phosphorsalz braun.

4. Nach der Formel RO_2 zusammengesetzte Säuren.

a. Tantalige Säure (TaO_3).

Nach Berzelius bildet sich tantalige Säure durch heftiges Glühen von Tantalsäure im Kohlentiegel.

Die tantalige Säure zersetzte das Wasser nicht und oxydirte sich auch nicht bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft. Dagegen nahm sie beim Erhitzen Sauerstoff auf und verglimmte zu Untertantalsäure (Ta_2O_5).

Tantalige Säure kommt auch in der Natur vor.

Nach Berzelius enthält der sogenannte Tantalit mit zimtbraunem Pulver und dem hohen spec. Gewichte von 7,93 tantalige Säure.

Dieses Mineral kann übrigens kein Tantalit gewesen sein, da der echte Tantalit keine tantalige Säure, sondern Tantalsäure (TaO_3) enthält.

b. Niobige Säure (NbO_3).

Die niobige Säure findet sich in folgenden Mineralien, von denen 100 Theile enthielten:

134 Hermann: Ueber die Verbindungen der Metalle

Pyrochlor:	Nb O ₃ 18,65;	Il O ₃ 48,00;	Ti O ₃ 3,28.
Fergusonit:	Nb O ₃ 29,56;	Il O ₃ 18,89;	Ti O ₃ 0,67.
Wöhlerit:	Nb O ₃ 11,53;	— — —	— — —
Aeschynit:	Nb O ₃ 2,84;	Il O ₃ 25,80;	Ti O ₃ 18,71.
Samarskit:	Nb O ₃ 25,10;	Il O ₃ 19,84;	Ti O ₃ 7,39; Ta O ₂ 7,19.
Ferroilmenit:	Nb O ₂ 16,23;	Il O ₂ 28,74;	— — Ta O ₂ 40,95.
Hermannolith:	Nb O ₃ 56,15;	Il O ₃ 14,91;	— — Ta ₂ O ₅ 7,02.

Die pulverförmige niobige Säure hatte ein spec. Gewicht von 4,55.

Die glasartige niobige Säure hatte ein spec. Gewicht von 4,40.

Die niobige Säure färbte das Phosphorsalz blau.

c. Ilmenige Säure (Il O₂).

Die ilmenige Säure findet sich zusammen mit niobiger Säure, Titansäure und Säuren des Tantals in vorstehend erwähnten Mineralien.

Die glasartige ilmenige Säure hat das spec. Gew. 4,20. Sie färbt das Phosphorsalz braun.

5. Nach der Formel R₂ O₇ zusammengesetzte Säuren.

Wenn man 1 Atom Nb₂ O₃ und 2 Atome Nb O₂, oder 1 Atom Il₂ O₃ und 2 Atome Il O₂ zusammen mischt, mit saurem schwefelsaurem Kali schmilzt, die Schmelze mit Wasser auswäscht und die dabei entstehenden Hydrate glüht, so erhält man pulverförmige Säuren von der Zusammensetzung Nb₄ O₇ oder Il₄ O₇, welche bei ihrer Verbindung mit Kali oder Natron eigenthümliche Salze bilden, die bereits erwähnt wurden.

6. Nach der Formel R₂ O₆ zusammengesetzte Säuren.

a. Untertantalsäure (Ta₂ O₆).

Untertantalsäure entsteht beim Erhitzen von Tantaloxyd, untertantaliger Säure, tantaliger Säure oder Schwefeltantal an der Luft.

der Tantalgruppe, so wie über Neptunium. 135

Sie bildet sich ferner bei der Zersetzung von Tantalchlorid ($TaCl_5$) durch Wasser.

Am leichtesten erhält man Untertantalsäure aus den tantalhaltigen Columbiten oder aus Ferroilmenit nach der im Anfange dieser Abhandlung angegebenen Weise.

Die Untertantalsäure bildet ein weisses schweres Pulver das sich nur schwierig in Phosphorsalz löst und dasselbe auch bei längerem Schmelzen in der inneren Flamme nicht färbt.

Auch in Berührung mit starker Salzsäure und Zinn oder Zink wird das Hydrat der Untertantalsäure weder gefärbt noch gelöst.

b. Unterniobsäure (Nb_2O_5).

Die Unterniobsäure ist noch nicht bekannt.

c. Unterilmensäure (Il_2O_5).

Unterilmensäure bildet sich beim Erhitzen von Ilmenium an der Luft. Weisses Pulver, welches das Phosphorsalz braun färbt.

7. Nach der Formel RO_2 zusammengesetzte Säuren.

a. Tantalsäure (TaO_3).

Tantalsäure mit 3 Atomen Sauerstoff findet sich in dem Tantalite von Kimito.

Ausser 68,30 pCt. Tantalsäure finden sich in diesem Minerale noch 9,38 pCt. IlO_3 , 6,90 pCt. SnO_2 und 0,61 pCt. TiO_2 .

Das spec. Gewicht der Tantalsäure beträgt 7,0.

Sie bildet ein weisses Pulver, welches sich wie Ta_2O_5 verhält.

b. Niobsäure (NbO_3).

Niobsäure kann aus dem gelben Chlorid ($NbCl_5$) durch Zersetzung mit Wasser dargestellt werden; sie ist aber noch nicht näher untersucht worden.

c. Ilmensäure (H O_3).

Die Darstellung der Ilmensäure mit 3 Atomen Sauerstoff wurde bereits angegeben.

Durch Schmelzen der Ilmensäure mit saurem schwefelsaurem Kali, Auswaschen und Glühen erhält man sie in Form eines weissen Pulvers mit dem spec. Gewicht 4,811.

Die Ilmensäure färbt das Phosphorsalz braun.

II. Verbindungen der Metalle der Tantalgruppe mit Schwefel.

1. Schwefeltantal (Ta S_2).

Schwefeltantal entsteht, wenn man pulverförmige Untertantalsäure in einem Porzellanrohre zum Glühen bringt und darüber so lange Dämpfe von Schwefelkohlenstoff streichen lässt, als sich noch Gas entwickelt.

Schwarzes Pulver, welches sich beim Erhitzen an der Luft entzündet und zu Untertantalsäure verbrennt.

Dabei gaben 100 Schwefeltantal 89,51—90,0 Untertantalsäure mit 73,06—73,46 Tantal.

Das Schwefeltantal ist daher nach der Formel Ta S_2 zusammengesetzt.

		Berechnet.	Berzelius.	H. Rose.	H.
Ta	176	73,38	73,19	73,06	73,46
2 S	84	26,67	26,81	26,94	26,54
	240	100,00	100,00	100,00	100,00

2. Schwefelniobium ($\text{Nb}_2 \text{S}_5$).

Darstellung aus pulverförmiger unterniobiger Säure, wie Schwefeltantal.

Schwarzes Pulver, welches sich beim Erhitzen entzündet und zu unterniobiger Säure verbrennt.

100 Theile Schwefelniobium gaben dabei 91,24—91,66 unterniobige Säure, mit 75,4—75,74 Niobium.

Das Schwefelniobium ist daher $\text{Nb}_2 \text{S}_5$.

der Tantalgruppe, so wie über Neptunium. 137

		Berechnet.	H. Rose.	H.
7 Nb	779,4	75,27	75,4	75,74
8 S	258,0	24,78	24,6	24,28
	1035,4	100,00	100,0	100,00

3. Schwefelilmenium (Il_7S_8).

Darstellung wie Schwefelniobium.

Schwarzes Pulver, welches sich beim Erhitzen entzündet und zu unterilmeniger Säure verbrennt.

100 Schwefelilmenium gaben dabei 90,90 Il_2O_3 mit 78,96 Il.

Das Schwefelilmenium ist daher Il_7S_8 .

		Berechnet.	Gefunden.
7 Il	782,2	74,08	73,96
8 S	258,0	25,92	26,04
	988,2	100,00	100,00

III. Verbindungen der Metalle der Tantalgruppe mit Chlor.

1. Tantalchlorid (TaCl_5).

Darstellung durch Glühen eines innigen Gemenges von pulverförmiger Untertantalsäure und Kohle in einem Strome von Chlor, unter Abschluss von Feuchtigkeit.

Krystallinische gelbe Masse von der Zusammensetzung TaCl_5 .

		Berechnet.	H. Rose.	H.
Ta	176	49,78	49,25	49,0
5 Cl	177,5	50,22	50,75	51,0
	353,5	100,00	100,00	100,0

Nach den letzten Angaben von Deville beträgt die Dampfdichte des Tantalchlorids 185 bei 360° .

1 Vol. Tantaldampf	176		
5 „ Chlor	177,5	Berechnet.	Deville.
	$\frac{353,5}{2}$	= 176,75	185,0

138 Hermann: Ueber die Verbindungen der Metalle

2. Niobium und Chlor.

Wenn man pulverförmige niobige Säure mit Kohle mischt und über das glühende Gemenge einen Strom von trockenem Chlor leitet, so bildet sich ein Gemenge von weissem und gelbem Chlorid.

Wenn man dann dieses Gemenge anfänglich schwach und hierauf stärker erhitzt, so verflüchtigt sich zuerst das gelbe Chlorid und später das weisse.

a. Weisses Niobchlorid (NbCl_3).

Dasselbe bildet eine weisse schwammige Masse von der Zusammensetzung NbCl_3 .

	Berechnet.	H. Rose.	Deville.
Nb	114,2	51,75	51,10
3 Cl	108,5	48,25	48,90
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	220,7	100,00	100,00

Die Dampfdichte des weissen Niobchlorids betrug nach Deville und Trost 113,7 bei 440°.

1 Vol. Niobiumdampf	114,2		
3 Vol. Chlor	108,5		
	<hr/>	Berechnet.	Deville u. Trost.
	220,7	= 110,35	113,7
	<hr/>		
	2		

b. Gelbes Niobchlorid (NbCl_5).

Dasselbe bildet eine gelbe krystallinische Masse, die sich klar in starker Salzsäure löst.

Marignac untersuchte das von Deville dargestellte gelbe Niobchlorid und erhielt:

	Berechnet.	Marignac.
Nb	114,2	34,99
5 Cl	213,0	65,01
	<hr/>	<hr/>
	327,2	100,00
		100,000

Die Dampfdichte betrug nach Deville 158 bei 350°.

1 Vol. Niobiumdampf	114,2		
6 „ Chlor	213,0		
	<hr/>	Berechnet.	Deville.
	327,2	= 163,6	158
	<hr/>		
	2		

der Tantalgruppe, so wie über Neptunium. 139

8. Ilmeniumchlorid (IlCl_3).

Darstellung wie Niobchlorid.

In dünnen Schichten erscheint das Ilmenchlorid als ein gelblicher mehligler Anflug; in dickeren Schichten als erbsengelbe Rinden.

Seine Zusammensetzung entsprach der Formel IlCl_3 .

		Berechnet.	Gefunden.
Il	104,6	49,55	49,79
3 Cl	106,5	50,45	50,21
	211,1	100,00	100,00

IV. Verbindungen der Metalle der Tantalgruppe mit Fluor.

1. Tantal und Fluor.

Die Hydrate von Ta_2O_5 und TaO_3 lösen sich leicht in Flusssäure und bilden TaFl_6 und TaFl_5 .

Beide Fluoride verbinden sich mit Fluorkalium.

a. Untertantal-Kaliumfluorid.

Bildet sich beim Vermischen von Lösungen von TaFl_6 mit Fluorkalium. Krystallisirt in zarten Prismen, die ungefähr 200 Theile Wasser von 10° zur Lösung brauchen und nach der Formel $2\text{KFl}, \text{TaFl}_6$ zusammengesetzt sind.

		Berechnet.	Berzelius.	H. Rose.	H.
Ta	176	45,54	46,44	46,81	44,96
2 K	78	20,15	19,54	19,85	20,20
7 Fl	188	34,31	34,02	33,84	34,84
	387	100,00	100,00	100,00	100,00

b. Tantal-Kaliumfluorid.

Diese Verbindung bildet sich beim Auflösen des aus Tantalit von Kimito abgeschiedenen Hydrats der Tantsäure (TaO_3) in Flusssäure bei Zusatz von Fluorkalium.

Krystallisirt in zarten Prismen und hat die Zusammensetzung $2\text{KFl}, \text{TaFl}_6$.

Diese Verbindung wurde bisher mit der vorstehenden

140 Hermann: Ueber die Verbindungen der Metalle

verwechselt, da man die Verschiedenheit der aus Columbit oder aus Tantalit abgeschiedenen Säuren des Tantals nicht erkannt hatte.

		Berechnet.	H. Rose.	H.
Ta	176	43,86	40,98	42,09
2 K	78	19,21	20,60	20,95
8 Fl	152	37,43	38,44	36,96
	406	100,00	100,00	100,00

2. Niobium und Fluor.

Wenn man Hydrate von Nb_2O_3 oder NbO_3 in Flusssäure löst und die verdünnten Lösungen mit Ammoniak versetzt, so werden basische Fluoride gefüllt. Beim Auswaschen derselben mit Wasser bilden sich Hydrate; dabei löst aber die frei werdende Flusssäure einen Theil dieser Hydrate wieder auf, wobei sich die Filter verstopfen.

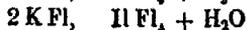
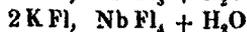
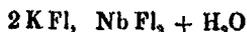
Die Säuren des Niobiums lassen sich demnach nicht durch Ammoniak von der Flusssäure trennen.

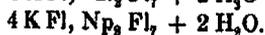
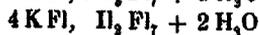
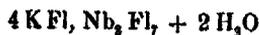
Dies ist der Grund, weshalb ich die Menge des Fluors, welche in den Fluorsalzen enthalten ist, aus der Differenz zwischen den Gewichten der Fluormetalle und der Metallsäuren berechne, wie dies ausführlicher zu Anfang dieser Mittheilungen angegeben wurde.

Die Fluoride des Niobiums verbinden sich leicht mit Fluorbasen zu zahlreichen, meist leicht krystallisirenden Fluorsalzen, die besonders von Marignac untersucht wurden.

Eine Eigenthümlichkeit dieser Verbindungen ist ihre Homöomorphie bei häufig ganz verschiedener chemischer Constitution ihrer negativen Fluoride.

So haben folgende Verbindungen nahe gleiche Form:





Aus sauren Lösungen langsam krystallisiert bilden vorstehende Verbindungen dicke tafelförmige Krystalle. In wenig heissem Wasser gelöst erstarrt die Flüssigkeit beim Abkühlen zu einem Brei zarter Blättchen.

Marignac hat die Krystalle nachstehender Verbindungen näher untersucht und dabei folgende Winkel erhalten:

Die Krystalle waren monoklinisch und bestanden aus den Combinationen: $\infty \text{ P} \cdot 0 \text{ P} \cdot \infty \text{ P} \infty \cdot + \text{P} \infty \cdot + 3 \text{ P}$.

$2 \text{ K Fl, Nb Fl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ gab: $\infty \text{ P } 92^\circ 0'$; $0 \text{ P} : + \text{P} \infty 51^\circ 16'$;
 $0 \text{ P} : \infty \text{ P} \infty 108^\circ 46'$.

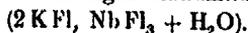
$2 \text{ K Fl, WO}_3 \text{ Fl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ gab: $\infty \text{ P } 90^\circ 41'$; $0 \text{ P} : + \text{P} \infty 51^\circ 19'$.

$2 \text{ K Fl, Ti Fl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ gab: $\infty \text{ P } 91^\circ 6'$; $0 \text{ P} : + \text{P} \infty 51^\circ 19'$.

Bei den Untersuchungen über die chemische Constitution der Niobminerale spielen vorstehende blättrige Kalium-Metallfluoride wegen ihrer eigenthümlichen chemischen Constitution eine wichtige Rolle. Mit ihrer Hülfe lassen sich nämlich die Atomgewichte der in ihnen enthaltenen negativen Metalle berechnen, da 2 Atome des in diesen Verbindungen enthaltenen Kaliums einem Atome Metall entsprechen. Ausserdem sind 2 Atome des in den negativen Metallfluoriden enthaltenen Fluors einem Atome Sauerstoff der zur Darstellung der blättrigen Fluoride benutzten Metallsäuren äquivalent.

Die Kalium-Niobfluoride hatten folgende Zusammensetzung:

a. Unterniobiges Kaliumfluorid.



		Berechnet.	Gefunden.
Nb	114,6	37,50	37,00
2 K	78,0	25,52	25,87
5 Fl	95,0	31,08	30,33
H ₂ O	18,0	5,90	6,50
	305,6	100,00	99,20

b. Niobiges Kaliumfluorid.



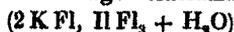
		Berechnet.	Gefunden.
Nb	114,6	35,37	35,48
2 K	78,0	24,07	24,80
6 Fl	114,0	35,14	35,00
H ₂ O	18,0	5,42	6,00
	324,6	100,00	100,00

8. Ilmenium und Fluor.

Hydrate von Il_2O_3 und IlO_2 lösen sich leicht in Flusssäure und geben mit Fluorkalium Verbindungen, welche dieselbe Krystallform besitzen wie die entsprechenden Kalium-Niobfluoride. Nur sind die Kalium-Ilmenfluoride etwas schwerer in Wasser von 10° löslich als die Kalium-Niobfluoride, weshalb man sie auf die bereits angegebene Weise durch fractionirte Krystallisationen scheiden kann.

Die Zusammensetzung der Kalium-Ilmenfluoride war folgende:

a. Unterilmeniges Kaliumfluorid.



		Berechnet.	Gefunden.
Il	104,6	35,38	35,09
2 K	78,0	26,39	25,02
6 Fl	95,0	32,14	31,85
H ₂ O	18,0	6,09	6,50
	295,6	100,00	99,38

b. Ilmeniges Kaliumfluorid.



		Berechnet.	Gefunden.
Il	104,6	33,24	33,77
2 K	78,0	24,79	24,89
6 Fl	114,0	36,25	35,90
H ₂ O	18,0	5,72	5,74
	314,6	100,00	100,00

c. Ilmenium-Kaliumfluorid.

(9 K Fl, 11 Fl₂ + H₂O)

		Berechnet.	Gefunden.
Il	104,6	25,49	26,05
3 K	117,0	28,49	27,63
9 Fl	171,0	41,64	41,79
H ₂ O	18,0	4,38	4,58
	410,6	100,00	100,00

V. Verbindungen der Säuren der Metalle der Tantalgruppe mit Kali.

1. Verbindungen der Untertantalsäure mit Kali.

a. $\frac{3}{4}$ untertantalsaures Kali.

Diese Verbindung entsteht durch Schmelzen der Untertantalsäure mit ihrer fünffachen Menge Kalihydrat, Lösen und Concentriren über Schwefelsäure.

Nach Marignac krystallisirt das Salz aus der syrupdicken Lösung in monoklinischen Prismen der Combination:

$\infty P \cdot (\infty P \infty) \cdot 2 P \infty + P \infty \cdot 0 P$.

$\infty P 109^\circ$; $0 P : \infty P 94^\circ 20'$; $0 P : + P \infty 45^\circ 25'$.

Das Salz ist: $4 K_2O, 3 Ta_2O_5 + 16 H_2O$.

		Berechnet.	Marignac.
3 Ta ₂ O ₅	1296,0	66,12	65,60
4 K ₂ O	376,0	19,18	19,58
16 H ₂ O	288,0	14,70	14,82
	1960,0	100,00	100,00

Dieses Salz ist homöomorph mit $4 K_2O, 3 Nb_2O_5 + 16 H_2O$.

b. Einfach untertantalsaures Kali.

Wenn man vorstehendes Salz glüht und hierauf in Wasser zertheilt, so wird ihm nach Marignac genau $\frac{1}{4}$ Kali entzogen. Das dabei entstehende unlösliche Salz ist daher K_2O, Ta_2O_5 .

2. Verbindungen der Tantalsäure mit Kali.

a. $1\frac{1}{2}$ tantalsaures Kali.

H. Rose schmolz Tantalsäure mit überschüssigem Kalihydrat und behandelte die Schmelze mit Weingeist.

144 Hermann: Ueber die Verbindungen der Metalle

Ich löste Tantal säurehydrat in Kalilauge und verdunstete die concentrirte Lösung über Schwefelsäure. Dabei bildeten sich prismatische Krystalle.

Die so erhaltenen Verbindungen waren in beiden Fällen gleich zusammengesetzt und bestanden aus $2 K_2O$, $3 Ta_2O_5 + 9 H_2O$.

		Berechnet.	H. Rose.	H.
$3 Ta_2O_5$	672	65,75	66,36	65,44
$2 K_2O$	188	18,40	19,07	19,25
$9 H_2O$	162	15,85	15,57	15,31
	1022	100,00	100,00	100,00

3. Verbindungen der unterniobigen Säure mit Kali.

a. $\frac{3}{4}$ unterniobigsäures Kali.

Diese Verbindung erhielt Marignac durch Schmelzen von unterniobiger Säure mit kohlen saurem Kali, Lösen in Wasser und langsames Verdunsten über Schwefelsäure. Dabei bildeten sich dicktafelförmige monoklinische Krystalle der Combination: $\infty P. 0 P. (\infty P \infty) . + P.$

$\infty P 109^\circ 30'$; $0 P : (2 P \infty) 132^\circ 10'$.

Zusammensetzung: $4 K_2O$, $3 Nb_2O_5 + 16 H_2O$.

		Berechnet.	Marignac.
$3 Nb_2O_5$	829,2	55,53	53,88
$4 K_2O$	376,0	25,18	25,33
$16 H_2O$	288,0	19,29	20,80
	1493,2	100,00	100,00

NB. Dieses Salz enthielt offenbar viel H_2O , da Differenzen von 53,88 und 55,53, so wie von 20,80 und 19,29 zu gross sind.

b. $\frac{2}{3}$ unterniobigsäures Kali.

Dieses Salz erhielt Marignac, indem er eine Lösung des vorstehenden $\frac{3}{4}$ unterniobigsäuren Kalis mit überschüssiger Kalilauge versetzte und langsam verdunsten liess.

Dabei bildeten sich monoklinische Krystalle mit den Formen $\infty P. 0 P. P \infty$. — P.

$\infty P 91^\circ 20'$.

der Tantalgruppe, so wie über Neptunium. 145

Das Salz war nach der Formel $3K_2O, 2Nb_2O_5 + 13H_2O$ zusammengesetzt.

		Berechnet.	Marignac.
$2 Nb_2 O_5$	552,4	51,78	51,69
$3 K_2 O$	282,0	26,39	26,32
$13 H_2 O$	284,0	21,88	22,25
	1068,4	100,00	100,16

4. Verbindungen der niobigen Säure mit Kali.

a. $\frac{4}{3}$ niobigsaures Kali.

Dieses Salz wurde mit einem Hydrat der niobigen Säure dargestellt, welches aus einer Lösung von niobigsaurem Natron durch Salzsäure und Ammoniak abgeschieden worden war. Man löste dasselbe in noch feuchtem Zustande in überschüssiger Kalilauge und liess die Lösung langsam über Schwefelsäure verdunsten.

Dabei bildeten sich prismatische Krystalle mit einer schiefen Endfläche.

Die Zusammensetzung war $3K_2O, 4NbO_5 + 13H_2O$.

		Berechnet.	Gefunden.
$4 Nb O_5$	584,8	53,12	53,066
$3 K_2 O$	282,0	25,61	25,708
$13 H_2 O$	284,0	21,27	21,226
	1100,8	100,00	100,000

5. Verbindungen der Ilmensäure mit Kali.

a. Einfach ilmensaures Kali.

Darstellung durch Auflösen von pulverförmigem Hydrat der Ilmensäure (IlO_5) in einer Kalilauge, welche doppelt so viel Kalihydrat enthielt, als Ilmensäure zur Auflösung genommen wurde, und Concentration über Schwefelsäure.

Dabei bildeten sich erbsengrosse Krystalle, die aus dicken sechsseitigen monoklinischen Prismen mit den Formen: $\infty P. \infty P\infty. OP. + P\infty$ bestanden.

Das Salz war nach der Formel $K_2O, IlO_5 + 8H_2O$ zusammengesetzt.

		Berechnet.	Gefunden.
H ₂ O ₃	132,6	50,71	51,14
K ₂ O	94,0	31,27	30,11
3 H ₂ O	54,0	17,96	18,75
	300,6	100,00	100,00

VI. Verbindungen der Säuren der Metalle der Tantalgruppe mit Natron.

1. Verbindungen der Säuren des Tantals mit Natron.

a. Verbindungen der Untertantalsäure mit Natron.

$\frac{3}{4}$ untertantalsaures Natron.

Wird durch Schmelzen von Untertantalsäure mit überschüssigem Natronhydrat, Entfernen des überschüssigen Natronhydrats durch Ausziehen mit Wasser, Lösen des Rückstandes in heissem Wasser und Krystallisiren erhalten.

Dabei bilden sich hexagonale tafelförmige Krystalle der Combination: $\infty P. OP. P. OP : P 124^{\circ} 14'$ Marignac.

Das Salz ist nach der Formel $4Na_2O, 8Ta_2O_5 + 24H_2O$ zusammengesetzt.

		Berechnet.	Marignac.
3 Ta ₂ O ₅	1296	85,58	85,85
4 Na ₂ O	248	12,55	12,31
24 H ₂ O	432	21,87	22,34
	1976	100,00	100,00

Einfach untertantalsaures Natron.

Nach Marignac entzieht Wasser dem geglühten $\frac{3}{4}$ untertantalsauren Natron genau $\frac{1}{4}$ seines Natrongehalts, worauf einfach untertantalsaures Natron (Na₂O, Ta₂O₅) ungelöst bleibt.

b. Verbindungen der Tantsäure mit Natron.

$1\frac{1}{3}$ tantalsaures Natron.

Darstellung wie $\frac{3}{4}$ untertantalsaures Natron.

Hexagonale Tafeln von der Zusammensetzung $2Na_2O, 3Ta_2O_5 + 15H_2O$.

		Berechnet.	Gefunden.
3 Ta O ₃	672	63,05	63,05
2 Na ₂ O	124	11,83	11,74
15 H ₂ O	270	25,82	25,21
	1066	100,00	100,00

1½ tantalsaures Natron mit weniger Wasser.

Wenn man eine heisse Auflösung der vorstehenden Verbindung mit überschüssigem Natronhydrat versetzt, so schlägt sich ein weisses Pulver nieder. Diese Verbindung enthält gerade halb so viel Wasser als die vorstehende. Sie ist nämlich: 2(2 Na₂O, 3 Ta O₃) + 15 H₂O.

6fach tantalsaures Natron.

Bildet sich beim Hindurchleiten von Kohlensäure durch eine Auflösung von 1½ tantalsaurem Natron und Trocknen bei 100°. Die Verbindung bestand aus Na₂O, 6 Ta O₃ + 4 H₂O.

2. Verbindungen der Säuren des Niobiums mit Natron.

Diese Verbindungen können auf verschiedene Weise dargestellt werden, nämlich:

1. Durch Füllen kochender Lösungen der Kalium-Niobfluoride durch überschüssiges Natronhydrat, Lösen des Niederschlags in seiner 25fachen Menge reinen kochenden Wassers, Zusatz eines geringen Ueberschusses von Natronhydrat und Krystallisiren bei verlangsamter Abkühlung.

2. Durch Schmelzen von Säuren des Niobiums mit überschüssigem Natronhydrat, Entfernen des überschüssigen Natrons durch Ausziehen mit Wasser, Lösen des Rückstandes in kochendem Wasser und Krystallisiren.

Bis jetzt sind nur die Natronsalze von Nb₂O₃, NbO₂ und Nb₄O₇ untersucht worden.

Alle diese Salze krystallisiren monoklinisch. Sie bilden kleine Prismen der Combinationen ∞P.0P. + P∞; manchmal tritt dazu noch ∞P∞.

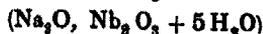
148 Hermann: Ueber die Verbindungen der Metalle

Die Krystalle sind farblos, durchsichtig, glasglänzend und luftbeständig. Sie färben das Phosphorsalz in der inneren Flamme rein blau.

Die Zusammensetzung dieser Salze war folgende:

a. Verbindungen der unterniobigen Säure mit Natron.

Einfach unterniobigsaures Natron.



		Berechnet.	H. Rose.	H.
Nb_2O_5	277,2	64,58	60,82	63,01
Na_2O	62,0	14,44	15,86	15,27
$5 \text{H}_2\text{O}$	90,0	20,98	23,82	21,72
	429,2	100,00	100,00	100,00

Hierzu wäre zu bemerken, dass das einfach unterniobigsaure Natron schwer rein zu erhalten ist, da es grosse Neigung hat, sich mit mehr Natron zu verbinden. Die von H. Rose untersuchte Verbindung enthielt offenbar viel beigemengtes basisches Salz. Diese Beimengung bewirkte auch, dass die Zusammensetzung der von H. Rose untersuchten Verbindungen der unterniobigen Säure mit erdigen und metallischen Basen nicht gut mit der Theorie übereinstimmt. H. Rose stellte nämlich diese Verbindungen durch Fällungen ihrer Lösungen durch ein unterniobigsaures Natron dar, dem basisches Salz beigemengt war.

b. Verbindungen der niobigen Säure mit Natron.

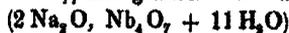
$1\frac{1}{2}$ niobigsaures Natron.



		Berechnet.	Gefunden.	
			a.	b.
$3 \text{Nb}_2\text{O}_5$	429,8	62,13	62,03	62,0
$2 \text{Na}_2\text{O}$	124,0	17,52	17,68	17,0
$8 \text{H}_2\text{O}$	144,0	20,35	20,29	21,0
	707,8	100,00	100,00	100,0

c. Verbindung der $\frac{4}{7}$ niobigen Säure mit Natron.

Halb $\frac{4}{7}$ niobigsaures Natron.



	Berechnet.	Gefunden.
Nb_4O_7	568,8	68,96
$2 \text{Na}_2\text{O}$	124,0	13,18
$11 \text{H}_2\text{O}$	193,0	22,92
	890,8	100,00

3. Verbindungen der Säuren des Ilmeniums mit Natron.

Darstellung wie die Verbindungen der Säuren des Niobiums mit Natron.

Bis jetzt sind Natronsalze von Il_2O_3 , IlO_2 , Il_4O_7 und IlO_3 bekannt.

Diese Natronsalze enthalten stets mehr Wasser, als die entsprechenden Natronsalze der Säuren des Niobiums. Daher haben sie auch eine andere Krystallform. Sie sind nämlich hexagonal und bestehen aus zarten Prismen, die gewöhnlich zu reifähnlichen oder farkrautblättrigen Aggregaten verbunden sind.

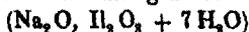
Im frischen Zustande sind die Krystalle klar und glänzend, werden aber an der Luft schnell trübe und undurchsichtig.

Auch färben die Natronsalze der Säuren des Ilmeniums das Phosphorsalz in der inneren Flamme nicht blau, sondern braun.

Die Natronsalze der Säuren des Ilmeniums sind daher leicht durch diese Eigenschaften von den Natronsalzen der Säuren des Niobiums zu unterscheiden.

a. Verbindungen der unterilmenigen Säure mit Natron.

Einfach unterilmenigsaures Natron.

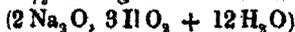


	Berechnet.	Gefunden.
Il_2O_3	257,2	57,77
Na_2O	62,0	13,92
$7 \text{H}_2\text{O}$	128,0	28,31
	445,2	100,00

150 Hermann: Ueber d. Verbdgn. d. Met. d. Tantalgruppe.

b. Verbindungen der ilmenigen Säure mit Natron.

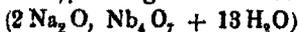
$1\frac{1}{2}$ ilmenigsaures Natron.



		Berechnet.	Gefunden.
3 IlO ₃	409,8	54,65	55,2
2 Na ₂ O	124,0	16,59	15,8
12 H ₂ O	216,0	28,82	29,0
	749,8	100,00	100,0

c. Verbindungen der $\frac{1}{7}$ ilmenigen Säure mit Natron.

Halb $\frac{1}{7}$ ilmenigsaures Natron.



		Berechnet.	Gefunden.
Nb ₄ O ₇	530,4	59,71	58,97
2 Na ₂ O	124,0	13,95	14,46
13 H ₂ O	234,0	26,34	26,57
	888,4	100,00	100,00

d. Verbindungen der Ilmensäure mit Natron.

$1\frac{1}{2}$ ilmensaures Natron.

Dieses Natronsalz der Ilmensäure wurde aus dem Ilmen-Kaliumfluoride durch Füllen mit überschüssigem Natronhydrat und Umkrystallisiren dargestellt.

Seine Krystallform war aber eine ganz andere, als die der vorstehend beschriebenen Natronsalze von Il₃O₃, IlO₂ und Il₄O₇.

Das Salz bildete nämlich keine blättrigen Aggregate hexagonaler Prismen, sondern deutlich ausgebildete monoklinische Prismen der Combination OP.∞P.

Seine Zusammensetzung war $2 \text{Na}_2\text{O}, 3 \text{IlO}_3 + 9 \text{H}_2\text{O}$.

		Berechnet.	Gefunden.
3 IlO ₃	457,8	61,55	61,22
2 Na ₂ O	124,0	16,67	16,56
9 H ₂ O	162,0	21,78	22,22
	743,8	100,00	100,00

Beiträge zur Kenntniss der drei isomeren Oxybenzoësäuren;

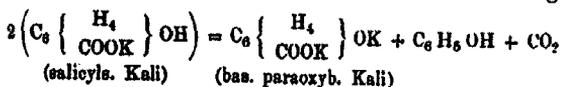
von

Dr. Adolf von den Velden.

I. Ueber das Verhalten der normal¹⁾ salicylsauren Salze beim Erhitzen.

Kurz nachdem von Kolbe²⁾ im Sommer 1874 die merkwürdige Verschiedenheit im Verhalten der Phenolverbindungen des Natriums und Kaliums gegen Kohlensäure entdeckt worden war, gelang es Ost³⁾, normal salicylsaures Kali unter Abspaltung von Phenol und Kohlensäure in basisch paraoxybenzoësäures Kali überzuführen.

Der Process verläuft glatt im Sinne der Gleichung:



Diese interessante Reaction war bisher nur bei dem Kalisalz beobachtet; bei Anwendung von Natron geht die Zersetzung zwar stöchiometrisch ganz ebenso, aber unter Bildung von basisch salicylsaurem Natron vor sich, ohne dass nur im geringsten eine Umwandlung von Salicylsäure in eine ihrer Isomeren erfolgt.

Andererseits hat Kupferberg⁴⁾ Paraoxybenzoësäure durch Erhitzen ihres normalen Natronsalzes, wenn auch

¹⁾ Bei der Verwirrung, welche betreffs der Nomenclatur der salicylsauren Salze in alten und neuen Originalabhandlungen und Lehrbüchern herrscht, bemerke ich, dass in dieser Arbeit unter „normalen“ diejenigen salicylsauren Salze verstanden sind, bei welchen nur der Wasserstoff der Gruppe COOH durch ein Metall vertreten ist, unter „basischen“ diejenigen, bei welchen die beiden elektropositiven Wasserstoffe durch ein Metall ersetzt sind.

²⁾ Diss. Journ. [2] 10, 89.

³⁾ Dasselbat [2] 11, 385.

⁴⁾ Dasselbat [2] 18, 103.

nur partiell in Salicylsäure übergeführt. Es musste daher doppelt interessant sein, den Einfluss verschiedener Basen auf diesen in der Chemie ganz isolirt dastehenden Umwandlungsprocess genauer zu studiren.

Ich unternahm deshalb auf Veranlassung des Herrn Professor Kolbe die hier mitgetheilten Versuche, durch welche experimentell erforscht werden sollte, ob noch andere und welche Basen neben dem Kali eine Umsetzung der Salicylsäure in Paraoxybenzoesäure, eventuell auch in Oxybenzoesäure bewirken.

Zunächst kam das Lithium- und Rubidiumoxyd in Betracht, dann das in vieler Hinsicht zu den Alkalien zählende und besonders dem Kali nahe stehende Thalliumoxydul, die alkalischen Erden, die Thonerde und die Oxyde der verbreiteteren Schwermetalle.

Da sich bei den oben erwähnten Versuchen von Ost sowohl als von Kupferberg gezeigt hatte, wie wesentlich das Erhitzen auf eine bestimmte, verhältnissmässig hoch liegende Temperatur war, so stellte auch ich mit jedem salicylsauren Salze der genannten Metalle mehrere Versuche bei verschiedenen, oder mindestens zwei Versuche bei möglichst weit auseinander liegenden Temperaturen an, und fand in der That im Verlauf der Arbeit, wie sehr dies von Belang war.

Die Versuche wurden stets in der Art ausgeführt, dass in einer kleinen Retorte mit Vorlage und in die Substanz eingelassenem Thermometer, je nach der anzuwendenden Temperatur im Oel- oder Metallbade, erhitzt wurde, und zwar zur Vermeidung des Entstehens grösserer Mengen von harzigen und brenzlichen Nebenprodukten im Kohlensäurestrom.

Nach beendeter Process wurde, um zu bestimmen, ob wirklich, wie bei dem Kalisalz, die Hälfte der Salicylsäure zersetzt sei, das in die Vorlage übergegangene Phenol, so wie der Retortenrückstand gewogen, ebenso nach deren Isolirung die in dem letzteren gebundene Säure.

Auf die genauere Untersuchung derselben komme ich weiter unten zurück.

Salicylsaures Lithion.

Das salicylsaure Lithion wurde dargestellt durch Neutralisation von Lithionhydratlösung mit Salicylsäure und vorsichtiges Eindampfen zur Trockne.

Es schliesst sich, wie die nachstehenden Versuche ergaben, in seinem Verhalten bei höheren Temperaturen dem salicylsauren Natron in jeder Hinsicht an, nicht nur in sofern eine Umwandlung der Salicylsäure in eine ihrer Isomeren selbst bei den höchsten anwendbaren Temperaturen nicht stattfindet, sondern auch indem die theilweise Zersetzung derselben ganz im Sinne der oben (S. 151) angeführten Gleichung erfolgt.

Fast quantitativ war die berechnete Menge Phenol übergegangen, und ebenso nahezu die berechnete Menge Säure gewonnen worden. Bei drei Versuchen, welche bei 280°, 300° und bei einer über dem Siedepunkt des Quecksilbers liegenden Temperatur ausgeführt wurden, war das Resultat stets chemisch reine Salicylsäure.

Dieselbe konnte leicht durch den Schmelzpunkt, so wie durch die intensive dunkelviolette Reaction mit Eisenchlorid und die charakteristische Krystallform als reine Salicylsäure erkannt werden.

Die Abwesenheit von Paraoxybenzoesäure und Oxybenzoesäure ist ausserdem mit grosser Schärfe durch die vollkommene Löslichkeit in Chloroform und den genau bei 156° liegenden Schmelzpunkt nachzuweisen, denn schon ganz geringe Mengen der genannten Säuren sind einerseits beim Lösen in Chloroform als unlöslicher Rückstand mit aller Leichtigkeit bemerkbar, andererseits drücken sie den Schmelzpunkt der Salicylsäure erheblich herab, wie ich durch besondere Versuche feststellte.

Ein etwa gewonnenes Gemenge von Oxybenzoesäure und Paraoxybenzoesäure ist eben so leicht zu erkennen, nicht allein durch den Schmelzpunkt, sondern auch durch den Krystallwassergehalt, denn bekanntlich krystallisirt die erstere wasserfrei, die letztere mit einem Molekül Krystallwasser.

Oxybenzoësäure wurde, wie ich im Voraus bemerken will, bei keinem der von mir ausgeführten Versuche erhalten.

Salicylsaures Rubidiumoxyd.

Da das Rubidium in der elektrischen Spannungsreihe, wie auch noch in vielen anderen Beziehungen (Eigenschaften seiner Salze, Schmelzpunkt) dem Kalium näher steht als dem Natrium und auch als dem Lithium, so war es im Voraus nicht unwahrscheinlich, dass das normal salicylsaure Rubidiumoxyd wie das Kalisalz beim Erhitzen basisch paraoxybenzoësaures Salz liefern werde, und in der That bestätigte das Experiment die Voraussetzung vollkommen.

Das Rubidium wurde als schwefelsaures Salz aus der Fabrik von Dr. Schuchardt in Görlitz bezogen und zeigte bei der Spectralanalyse keine Beimengung von Kalium.

Das schwefelsaure Rubidium wurde durch doppelte Umsetzung mit salicylsaurem Baryt in salicylsaures Rubidium übergeführt, und dessen Lösung zur staubigen Trockne verdampft. 15 Grm. desselben wurden im Kohlensäurestrom im Oelbade bis auf 250° erhitzt. In die Vorlage gingen 3,6 Grm. Phenol über (ber. 3,2) und der rein weisse, nur wenig zusammengebackene Rückstand wog 10,5 Grm. (ber. 10,3).

Aus demselben schied sich nach dem Lösen in Wasser auf Zusatz von Salzsäure beim Erkalten eine beträchtliche Menge eines krystallinischen Niederschlages aus, der unter dem Mikroskop sofort als reine Paraoxybenzoësäure erkannt wurde. Es waren 4,5 Grm. (ber. 5,2).

Dieselbe enthielt keine Spur von Salicylsäure mehr, denn selbst die mit Aether ausgezogene Mutterlauge gab reine Paraoxybenzoësäure, und mit Chloroform liess sich aus der ganzen Säuremenge nicht eine Spur Salicylsäure ausziehen.

Nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol entstanden über 1 Centimeter lange derbe Kry-

stalle, die getrocknet den Schmelzpunkt der reinen Paraoxybenzoësaure (210°) zeigten.

Zum Ueberfluss wurde eine Krystallwasserbestimmung und eine Verbrennung ausgeführt.

1,0080 Grm. der lufttrocknen Säure verloren, längere Zeit bei 100° getrocknet, 0,1168 Grm. H₂O.

0,4008 Grm. der wasserfreien Säure gaben, mit Kupferoxyd, zuletzt im Sauerstoffströme verbrannt, 0,8948 Grm. CO₂ und 0,1660 Grm. H₂O.

	Berechnet.	Gefunden.
C ₇	60,87	60,86
H ₆	4,86	4,60
O ₃	34,78	—
	<hr/>	
	100,00	
1 H ₂ O	11,54	11,58

Es war demnach reine Paraoxybenzoësaure entstanden.

Salicylsaures Thalliumoxydul.

Wieder wesentlich andere und bemerkenswerthe Resultate erhielt ich mit Thallium, von welchem mir Herr Prof. Carstanjen eine grössere Menge zur Verfügung gestellt hatte.

Das normal salicylsaure Thallium $C_6 \left\{ \begin{array}{c} H_4 \\ COOTl \end{array} \right\} OH$ wurde aus den berechneten Mengen kohlen-sauren Thalliums und Salicylsäure dargestellt. Es ist ein neutral reagirendes, in kaltem Wasser ziemlich leicht, in heissem Wasser leicht lösliches Salz, welches aus heisser concentrirter Lösung beim Erkalten in derben wasserfreien Nadeln auskrystallisirt.

0,8080 Grm. gaben 0,2545 Grm. Tl Br, entsprechend 59,85 pCt. Tl.

Die Formel C₇ H₆ O₃ Tl verlangt 59,88 pCt. Tl.

Das basische Salz $C_6 \left\{ \begin{array}{c} H_4 \\ COOTl \end{array} \right\} OTl$ ist ein in kaltem Wasser fast unlöslicher, in heissem Wasser sehr schwer löslicher Körper. Zur Darstellung desselben empfiehlt es sich, eine Quantität Thalliumhydratlösung in zwei gleiche Theile zu theilen, den einen unter Erwärmen mit Salicyl-

säure zu neutralisiren, und in die noch heisse neutrale Lösung den anderen Theil des Thalliumhydrats einzugießen; augenblicklich fällt ein Niederschlag kleiner perlmutterglänzender, schwach gelblich gefärbter rhombischer Täfelchen von basisch salicylsaurem Thallium aus, der sich während des Erkaltens noch etwas vermehrt. Das Salz ist wasserfrei und sehr beständig bei hoher Temperatur.

0,4770 Grm. gaben 0,4970 Grm. TlBr, entspr. 74,83 pCt.

Es berechnen sich für $C_7H_4O_3Tl_2$ 75,27 pCt. Tl.

Die salicylsauren Salze des Thalliums schliessen sich nach Obigem in ihrer Reaction den Alkalisalzen, in ihren Löslichkeitsverhältnissen den Schwermetallsalzen der Salicylsäure an.¹⁾

Das normale Salz verhält sich beim Erhitzen auf Temperaturen bis gegen 300° genau dem Natrium- und Lithiumsalz entsprechend, wie bei 190° , 240° und 290° ausgeführte Versuche lehtten. Jedes Mal ging fast genau die berechnete Menge Phenol in die Vorlage über und in der Retorte blieb das basisch salicylsäure Thallium als hellgelbes Pulver zurück, aus welchem durch Lösen in heisser verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether nahezu die berechnete Menge Säure gewonnen wurde.

Dieselbe war bei sämtlichen der oben angeführten Versuche in Chloroform leicht und vollständig löslich und erwies sich als reine Salicylsäure.

Bemerkt zu werden verdient, dass jedes Mal, wenn die Temperatur unter fortwährender schwacher Phenolentwicklung auf 220° gestiegen war, ein plötzliches Aufschäumen und rasches Uebergehen der berechneten Menge Phenol in die Vorlage erfolgte. Dabei stieg die Temperatur schnell um 10—20 Grade.

Diese Reaction besteht in nichts Anderem, als in dem Uebergange des neutralen in basisch salicylsaures Salz unter Abscheidung von Phenol und Kohlensäure. Ich habe

¹⁾ Von letzteren reagiren die meisten „normalen“ Salze sauer und sind leicht löslich in Wasser; die sog. „basischen“ reagiren neutral und sind sehr schwer löslich.

jedoch bei keinem anderen salicylsauren Salz eine solche plötzliche von Wärmeentwicklung begleitete Zersetzung bemerkt.

Erhitzt man das salicylsaure Thallium über 300° , so schmilzt dasselbe, nachdem anfänglich durch Abgabe von Phenol und Kohlensäure basisches Salz entstanden war, bald unter schwachem Aufblähen zu einer dunklen pechartigen Masse zusammen, die erkaltet ein schlackenartiges Ansehen hat. Dieselbe ist hart und spröde und zu einem grauen Pulver zerreiblich, welches sich leicht unter Abscheidung von etwas Phenol und kohligter Substanz in verdünnter Schwefelsäure löst.

Aus der abfiltrirten sauren Lösung gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether eine reichliche Menge fast weisser, noch durch etwas Phenol verunreinigter Säure. Dieselbe ist jedoch nicht mehr vollkommen löslich in Chloroform.

Der in Lösung gegangene Theil besteht aus Phenol, harzigen Verunreinigungen und Salicylsäure, welche letztere durch Abdampfen des Chloroforms und Umkrystallisiren aus Wasser rein gewonnen wurde. Sie zeigte neben der charakteristischen Krystallform und Eisenreaction genau den Schmelzpunkt der Salicylsäure.

Der beim Behandeln mit Chloroform ungelöst zurückgebliebene Theil wurde unter Zusatz von kohlen saurem Natron in kochendem Wasser gelöst. Bei dem Ansäuern der kochenden Lösung entstand sofort ein weisser Niederschlag, welcher rasch abfiltrirt wurde. Aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten eine beträchtliche Menge farbloser Krystalle aus, welche leicht als Paraoxybenzoesäure erkannt und durch Umkrystallisiren aus Wasser völlig rein erhalten wurden.

Die gewonnene Paraoxybenzoesäure schmolz genau bei 210° und gab mit Eisenchlorid eine braune Färbung.

Die Krystallwasserbestimmung und Elementaranalyse gaben folgende Werthe:

0,2225 Grm. lufttrockner Säure verloren bei 100° , längere Zeit getrocknet, 0,0268 Grm. H_2O .

0,2159 Grm. wasserfreier Säure gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,4695 Grm. CO₂ und 0,0895 Grm. H₂O.

	Berechnet.	Gefunden.
C ₇	80,87	80,80
H ₃	4,95	4,48
O ₃	84,78	—
	<hr/> 100,00	
1 H ₂ O	11,54	11,59

Die schwer lösliche Säure wurde nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus viel kochendem Wasser analysirt und als die kürzlich von Ost¹⁾ durch Erhitzen von basisch salicylsaurem Natron im Kohlensäurestrom dargestellte Phenoldicarbonsäure erkannt.

0,2595 Grm. gaben 0,5027 Grm. CO₂ und 0,0840 Grm. H₂O.

Aus diesen Daten berechnet sich die Formel C₆H₃O₃ der Phenoldicarbonsäure.

	Berechnet.	Gefunden.
C ₆	52,74	52,93
H ₃	3,30	3,59
O ₃	43,96	—
	<hr/> 100,00	

Die Säure schmolz bei 270° noch nicht, und gab mit Eisenchlorid eine intensiv violettrothe Farbe.

Krystallform so wie Löslichkeitsverhältnisse lassen ausserdem keinen Zweifel an der Identität mit der von Ost gefundenen Phenoldicarbonsäure übrig.

Es hatte sich genau wie bei dem Natronsalz 1 Molekül Kohlensäure dem basisch salicylsauren Thallium zuaddirt nach der Gleichung:



Das Auftreten der ebenfalls von Ost dargestellten Phenoltricarbonsäure wurde nicht beobachtet.

Die grösste Menge der erhaltenen Säuren war Paraoxybenzoesäure, etwa je halb so viel war an Salicylsäure und Phenoldicarbonsäure erhalten worden.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 14, 98.

Das Mengenverhältniss der entstandenen Säuren genau zu bestimmen, ist bei den unvermeidlichen Verlusten bei der Reinigung nicht ausführbar.

Die Zersetzung des salicylsauren Thalliums beim Erhitzen über 300° ist demnach keine glatte. Die Salicylsäure erfährt nur eine theilweise Umsetzung. Auch erfolgt letztere, wie sich aus dem schon Gesagten ergibt, nicht in der Weise, wie Ost es für den Uebergang von salicylsaurem in basisch paraoxybenzoesaures Kali nachgewiesen hat, sondern durch einen complicirteren Process allein aus dem basischen Salz.

Letzteres kann nach dem Obenerwähnten nicht überraschen, denn die Umsetzung erfolgt erst bei einer Temperatur, bei welcher das normale Salz nicht mehr existenzfähig ist.

Wird statt des normalen direct das basische Salz im Kohlensäurestrom bis zum Schmelzen erhitzt, so ist dabei selbstverständlich qualitativ wie quantitativ (bezogen auf das angewandte Thallium) das Resultat dasselbe wie bei dem Erhitzen des normalen Salzes.

Dass es nicht gelungen ist, die Salicylsäure vollständig in Paraoxybenzoesäure überzuführen, beruht möglicher Weise darauf, dass die zur vollkommenen Umsetzung nöthige Temperatur nicht erreicht war. Bei dem Kalisalz geht bekanntlich unter 200° die Umsetzung auch nur theilweise vor sich.

Höher zu erhitzen, als geschehen ist, war nicht thunlich da schon bei der angewandten Temperatur ein grosser Theil der Salicylsäure verkohlte und bedeutende Mengen von Phenoldicarbonsäure entstanden.

Die Bildung der letzteren wurde bei keinem anderen der von mir untersuchten Salze beobachtet, obwohl diese noch höher erhitzt wurden.

Der Versuch, das Auftreten von Phenoldicarbonsäure zu vermeiden und mehr Paraoxybenzoesäure zu erhalten, dadurch dass eine Quantität des neutralen Salzes statt im Kohlensäure-, im Wasserstoffstrom erhitzt wurde, hatte keinen Erfolg. Es entstand dennoch Phenoldicarbonsäure

in derselben Menge wie vorher, dadurch dass sie aus der theilweise sich zersetzenden Salicylsäure die zu ihrer Bildung erforderliche Kohlensäure entnahm, welche bei der zähflüssigen Consistenz der Masse begreiflicherweise vom Wasserstoffstrom nicht im Momente des Entstehens fortgerissen werden konnte.

Ich glaube, dass durch dieses Resultat ein neuer Beitrag zur Beurtheilung der Stellung, welche das Thallium in der Reihe der Metalle einnimmt, geliefert ist.

Die in verhältnissmässig grosser Menge stattgehabte Bildung von Phenoldicarbonsäure aus salicylsaurem Thalliumoxydul, welche bisher nur bei dem salicylsauren Natron beobachtet wurde, und die Fähigkeit des Thalliumoxyduls, gleich dem Kali und dem Rubidiumoxyd, Salicylsäure in Paraoxybenzoesäure überzuführen, sprechen entschieden für die alkalische Natur des Thalliums, und der letztere Umstand stellt es dem Kalium und Rubidium näher als dem Natrium und Lithium.

Die Versuche mit den salicylsauren Salzen der alkalischen Erden¹⁾ ergaben sämmtlich das gleiche Resultat: eine Umwandlung der Salicylsäure fand nicht statt.

Es wurden mit jedem Salze je zwei Versuche angestellt, bei 200°—280° und bei circa 400°. Stets war wieder die Hälfte der Salicylsäure, in Phenol und Kohlensäure gespalten, in die Vorlage übergegangen, die andere Hälfte war, mit der betreffenden alkalischen Erde zu schwer löslichem basischem Salz verbunden, unverändert zurückgeblieben, selbst bei hoher Temperatur.

Die erhaltenen Säuremengen waren sämmtlich klar löslich in Chloroform und zeigten nach Entfernung von kleinen Mengen harziger Verunreinigungen genau den Schmelzpunkt 156°, ebenso die charakteristische Krystallform und Eisenreaction der Salicylsäure.

¹⁾ Versuche in dieser Richtung, die indess nur bei einer einzigen, ziemlich niederen Temperatur ausgeführt sind, erwähnen schon Kolbe (dis. Journ. [2] 11, 24) und Ost (daselbst 11, 395).

Eng an diese Versuche schliessen sich diejenigen mit dem Aluminium- und den Schwermetallsalzen der Salicylsäure, von welcher letzteren untersucht wurden: das normale Salz des Eisenoxyds, des Mangan-, Kobalt-, Nickeloxyduls, des Cadmium-, Zink- und Bleioxyds.

Wenngleich vielfach, besonders bei niedrigeren Temperaturen, statt Phenol und Kohlensäure zum Theil Salicylsäure als solche aus den Salzen frei wurde und sublimirte, was schon in älteren Angaben zu finden ist, so ging doch der Process auch hier zum weit grössten Theil nach dem allgemeinen Schema wie bei dem Natriumsalz vor sich.

Es entstanden schwer lösliche basische Salze und eine Umsetzung der Säure trat in keinem Falle, auch nicht partiell, ein.

Das Eisenoxydsalz wurde schon bei 260° zum grössten Theil in schwarzes Harz verwandelt, das Kupfer- und Silberoxydsalz bei noch niedrigerer Temperatur unter Bildung von Kupferoxydul und metallischem Silber; nur noch geringe Mengen von Salicylsäure waren aus dem Retortenrückstand zu gewinnen. Es waren ihr isomere Verbindungen nicht beigemischt.

Das Quecksilbersalz zersetzt sich ebenfalls vollkommen; der Rückstand wurde nicht näher geprüft.

Die meisten salicylsauren Salze sind schon früher untersucht worden; über das Thonerde- und Eisenoxydsalz, welche ich zu meinen Versuchen darstellte, finden sich jedoch keine Angaben in der Literatur. Ich will deshalb deren kurze Beschreibung hier einschalten. Sie unterscheiden sich von den anderen normal salicylsauren Salzen (ausgenommen das schwer lösliche Silbersalz) durch ihre Unlöslichkeit in Wasser.

Bringt man zu einer neutralen Lösung von salicylsaurem Natron eine reine Alaunlösung, so scheidet sich ein weisser krystallinischer Niederschlag aus, welcher nicht immer constant zusammengesetzt ist, zum grössten Theil aber aus dem normalen salicylsauren Aluminium $Al_2(C_7H_5O_3)_6$ zu bestehen scheint.

0,4715 Grm. gaben, nach dem Trocknen bei 105°, im Platintiegel verbrannt nach starkem Glühen 0,0570 Grm. Al_2O_3 , entsprechend 6,44 pCt. Al (ber. 6,25 pCt.).

Dasselbe ist wasserfrei und ein feines weisses Pulver.

Durch längeres Stehen, besonders beim Kochen, mit Wasser, bilden sich aluminiumreichere, wahrscheinlich intermediäre Salze. Die Analysen ergaben 7—8 pCt. Al, ohne dass ein constanter Werth erreicht werden konnte. (Das basische Salz $Al_2(C_7H_5O_2)_3$ würde 11,76 pCt. Al enthalten.)

Das normal salicylsaure Eisenoxyd wurde dargestellt durch Eintragen von Eisenchloridlösung in neutrale Lösung von salicylsaurem Natron. Es entsteht ein brauner Niederschlag, der, wie die Mutterlauge, rasch dieselbe intensiv violette Farbe annimmt, welche beim Zusammenbringen von freier Salicylsäure mit Eisenchlorid entsteht.

Saugt man mittelst der Luftpumpe ab, und wäscht sorgfältig mit kaltem Wasser aus, so verschwindet die violette Farbe, und es bleibt ein amorpher brauner Körper, das normal salicylsaure Eisenoxyd, zurück. Dasselbe ist wasserfrei und kann bei 100° getrocknet werden.

0,2700 Grm. gaben beim Glühen im Platintiegel 0,0460 Grm. Fe_2O_3 , entspr. 11,98 pCt. Fe (ber. 11,99 pCt.).

Mit Wasser gekocht giebt das Salz wieder eine violette Lösung.

Die Ergebnisse der obigen Versuche sind, kurz zusammengefasst, folgende:

Sämmtliche normal salicylsaure Salze zersetzen sich beim Erhitzen, der von Kolbe für das Natriumsalz aufgestellten Gleichung entsprechend, in basisches Salz, Phenol und Kohlensäure. (Die Schwermetallsalze geben zum Theil auch freie Salicylsäure ab. Das Kupfer- und Silbersalz werden vermöge ihrer leichten Reducirbarkeit ganz zerstört.)

Bei dieser Reaction erfolgt, ausser bei dem Kalisalz, wie Ost nachgewiesen hat, auch bei dem Rubidium- und in hoher Temperatur zum Theil bei dem Thal-

liumsals eine Umwandlung der Salicylsäure in Paraoxybenzoesäure.

Das Thalliumsals geht dabei ausserdem theilweise in phenoldicarbonsaures Sals über, wie das Natriumsals bei hohen Temperaturen.

Oxybenzoesäure, die dritte Isomere, tritt nie auf.

Dass das Cäsiumsals wie das Kalium- und Rubidium-sals ebenfalls Paraoxybenzoesäure liefern werde, ist im Hinblick auf die noch stärker elektropositiven Eigenschaften des Cäsiums mit Bestimmtheit zu erwarten.

Leider stand mir die zu einem Versuche nöthige Menge Cäsium nicht zur Verfügung, und ich überlasse es Chemikern, welche grössere Mengen dieser seltenen Basis besitzen, die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen.

Es ist bemerkenswerth, dass gerade diejenigen Metalle, welche stärker elektropositiv sind als das Natrium, die Umwandlung der Salicylsäure in Paraoxybenzoesäure bewirken.

Dass jedoch dabei die stark elektropositiven Eigenschaften der Metalle allein nicht maassgebend sind, beweist das Thallium, welches bekanntlich so ausserordentlich wenig elektropositiv ist, dass es schon durch Zink aus seinen Lösungen gefällt wird.

Eine genügende Erklärung der besprochenen Erscheinungen wird vor der Hand wohl schwerlich gegeben werden können.

II. Ueber die Einwirkung von Natriumamalgam auf die drei isomeren Oxybenzoesäuren.

Ogleich Reinecke und Beilstein¹⁾ schon im Jahre 1863 durch die Einwirkung von Natriumamalgam auf salicylige Säure Saligenin gewonnen haben und Hermann²⁾ im Jahre 1864 den Benzylalkohol mit demselben Reductionsmittel aus Benzoesäure dargestellt hat, so finden sich

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 128, 179.

²⁾ Dasselbst 182, 75.

dennoch in der chemischen Literatur keine Angaben über analoge Reductionen der diesen Säuren so nahe stehenden drei Isomeren, der Salicylsäure, Paraoxybenzoësäure und Oxybenzoësäure.

Nur aus einigen kurzen Notizen von Kolbe und Lautemann¹⁾ und von Gräbe und Born²⁾ ist zu ersehen, dass die Salicylsäure mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung wasserstoffreichere Säuren zu bilden vermag. Dieselben sind jedoch nicht näher untersucht worden.

Ich unternahm daher in der Absicht, die Reduction der genannten drei Säuren zu Alkoholen mittelst Natriumamalgam zu erzielen, die folgenden Versuche.

I. Die Salicylsäure wurde in alkalischer, saurer und neutraler Lösung je mit der dreifachen, zur vollständigen Reduction zu Saligenin erforderlichen Menge Natriumamalgam behandelt.

In alkalischer Lösung fand bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung statt. Auch bei 100° war nach 10stündigem Behandeln mit Natriumamalgam der grösste Theil der Salicylsäure unangegriffen, nur aus den Mutterlaugen liessen sich kleine Mengen einer öligen Substanz gewinnen, die einen üblen Geruch und saure Reaction hatte, und nur unvollständig erstarrte. Die geringen Mengen und die Schwierigkeit, die erhaltene Säure in analysirbare Form zu bringen, veranlassten mich, von der Untersuchung derselben abzusehen. Höchst wahrscheinlich war sie eine der von Hermann entdeckten Benzolöinsäure entsprechende Substanz.

In saurer Lösung erfolgte schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsame, beim Erwärmen mit Leichtigkeit, Reduction der Salicylsäure. Es wird aber in beiden Fällen nicht Saligenin, sondern nur Saliretin, jenes Harz von noch nicht sicher festgestellter Zusammensetzung gebildet, und es ist auch nicht eine Spur Saligenin aus der Lösung zu gewinnen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 115, 188 Anmerk.

²⁾ Dasselbst 142, 331.

Dies kann nicht Wunder nehmen, wenn man erwägt, wie leicht Saligenin durch Erwärmen mit verdünnten Säuren verharzt.

In einer Lösung, welche stets neutral erhalten wurde, dadurch, dass in den im Wasserbade auf 100° erhitzten, mit Salicylsäure, Natriumamalgam und Wasser beschickten Kolben schweflige Säure eingeleitet wurde, fand keine Einwirkung auf die Salicylsäure statt.

II. Die Paraoxybenzoësäure verhielt sich ebenso wie die Salicylsäure. In alkalischer und neutraler Lösung erfolgte keine Einwirkung (die Bildung einer Hydrosäure wurde nicht beobachtet) und in saurer Lösung ist ebenfalls unter allen Umständen das Produkt der Reduction ein harziger, wahrscheinlich dem Saliretin isomerer Körper. — Er wurde nicht näher untersucht.

III. Die Oxybenzoësäure zeigt ein ganz anderes Verhalten wie ihre beiden Isomeren.

In alkalischer Lösung wirkt der nascirende Wasserstoff nicht ein. Hält man die Lösung jedoch sauer, so geht, besonders beim schwachen Erwärmen, verhältnissmässig rasch und leicht eine Reduction der Oxybenzoësäure zu deren Alkohol vor sich.

Am besten verfährt man so, dass man in einem Kolben mit flachem Boden eine nicht zu grosse Portion Oxybenzoësäure mit wenig Wasser übergiesst und nach und nach die 50fache Menge 4procentigen Natriumamalgams (entsprechend dem Dreifachen der berechneten Menge) zusetzt, indem man Sorge trägt, dass, sobald die Flüssigkeit alkalisch werden will, dieselbe mit Salzsäure wieder schwach angesäuert wird.

Die Flüssigkeit erhitzt sich von selbst. Wird der Kolben so heiss, dass man ihn nicht mehr in der Hand halten kann, so unterbreche man den Zusatz von Natriumamalgam, bis die Temperatur sich wieder gemässigt hat.

Das Auftreten einer manchmal nicht geringen Menge schwarzen Harzes ist nie ganz zu vermeiden. Am unbedeutendsten ist dieselbe, wenn die Reduction langsam von

Statten geht und die Flüssigkeit stets nur ganz schwach angesäuert wird. Nach 10 bis 12 Stunden ist der Process beendet.

Man filtrirt ab und schüttelt mit Aether aus. Nach dem Abdampfen desselben bleibt Oxybenzylalkohol als syrupdicke Flüssigkeit zurück, welcher jedoch durch eine nebenher entstandene, noch nicht untersuchte Säure und durch geringe Mengen noch unveränderter Oxybenzoesäure verunreinigt ist. Um diese zu entfernen, löst man in wenig Wasser, erwärmt längere Zeit mit reinem kohlen-saurem Kalk, und zieht, nachdem abfiltrirt ist, die Flüssigkeit nochmals mit Aether aus.

Durch Verdunsten des letzteren erhält man fast reinen Oxybenzylalkohol in Form einer schwach gelblichen Flüssigkeit, welche beim Stehen im Vacuum über Schwefel-säure nach und nach zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt.

Auf diese Weise gewinnt man etwa den vierten Theil der berechneten Menge an fast reinem Produkt.

Verunreinigungen des so erhaltenen Oxybenzylalkohols sind durch die Elementaranalyse nicht mehr nachzuweisen. Daraus aber, dass noch geringe Mengen flüssig bleiben, ähnlich wie meistens auch bei dem Phenol, lässt sich schliessen, dass noch Spuren fremder Körper zugegen sind.

Durch Abpressen zwischen Fliesspapier erhält man ein vollkommen reines, gänzlich erstarrendes und farbloses Produkt.

Der Analyse unterworfen zeigte dasselbe die Zusammensetzung des Oxybenzylalkohols.

I. 0,2675 Grm. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,6680 Grm. CO_2 und 0,1680 Grm. H_2O .

II. 0,9100 Grm. gaben 0,7700 Grm. CO_2 und 0,1890 Grm. H_2O .

	Berechnet für		Gefunden.	
	$\text{C}_6 \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_4 \\ \text{OH} \end{array} \right\} \text{CH}_2\text{OH}$		I.	II.
C_7	67,74		67,69	67,74
H_8	6,45		6,77	6,77
O_2	25,81		—	—
	<hr/>			
	100,00.			

Dass der gewonnene Körper das Verhalten eines wahren Alkohols zeigt und als zweisäuriger Alkohol der Bildung von verschiedenen Reihen von Aethern fähig ist, wird weiter unten gezeigt.

Die bei der Reinigung des Oxybenzylalkohols vom kohlsauren Kalk zurückgehaltene Säure ist ein flüssiger Körper, welcher sich durch seinen brennenden Geschmack und eine blaue, sehr schnell in graubraun übergehende Färbung auf Zusatz von Eisenchlorid auszeichnet, an der Luft nach und nach in Oxybenzoesäure überzugehen scheint, und deren Salzlösungen sich von selbst schnell bräunen.

Aus Mangel an Substanz konnte ich denselben nicht näher untersuchen.

Eigenschaften des Oxybenzylalkohols.

Der Oxybenzylalkohol ist ein farb- und geruchloser fester Körper, welcher in seinem äusseren Ansehen viel Aehnlichkeit mit dem Phenol hat, und wie dieses aus seinen Lösungen nicht krystallisirt erhalten werden kann, sondern erst dann, wenn er längere Zeit unter seinen Schmelzpunkt abgekühlt wird, nach und nach in derben Spiessen anschießt.

Er schmilzt bei 67° und die wieder fest gewordene Masse kann beliebig oft zur Bestimmung des Schmelzpunktes benutzt werden, ohne denselben zu verändern.

Gegen 300° siedet er unter theilweiser Zersetzung, selbst in einer Kohlensäureatmosphäre.

In kaltem Wasser löst er sich langsam, rasch und leicht in heissem Wasser, ohne sich beim Erkalten desselben wieder auszuscheiden. In Alkohol und Aether ist er leicht, in Chloroform schwer löslich.

Die wässrige Lösung färbt Lakmus roth und giebt mit wenig Eisenchlorid eine veilchenblaue Färbung, welche beim weiteren Zusatz von Eisenchlorid in graubraun übergeht.

Mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oder mit

übermangansaurem Kali behandelt, liefert der Oxybenzylalkohol nicht, wie zu erwarten, Oxybenzoëssäure, sondern, auch bei Anwendung von ganz verdünnten Lösungen, nur einen dunklen amorphen, in Flocken aus der Lösung sich ausscheidenden Körper.

Eben so wenig konnte durch Salpetersäure eine Oxydation erzielt werden; leicht jedoch gelingt die Zurückführung in Oxybenzoëssäure durch schmelzendes Kali.

Verhalten zu schmelzendem Kali.

Beim Schmelzen von Oxybenzylalkohol mit überschüssigem Aetzkali und etwas Wasser tritt sehr bald eine heftige Wasserstoffentwicklung ein.

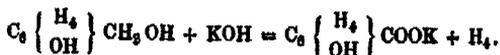
Wird nach Beendigung derselben die Schmelze in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt, und diesem durch kohlensaures Ammoniak die gelösten Säuren entzogen, so enthält der Aether nur noch geringe Mengen dunkel gefärbter harziger Körper gelöst, oder, wenn die Schmelze nicht lang oder stark genug erhitzt worden war, noch etwas unzersetzten Oxybenzylalkohol. Aus der ammoniakalischen Lösung krystallisirt auf Zusatz von Salzsäure ein farbloser Körper aus, der sich sofort als Oxybenzoëssäure zu erkennen giebt und nach einmaligem Umkrystallisiren vollkommen rein ist.

Er zeigte genau den Schmelzpunkt (200°) und die charakteristische Krystallform der reinen Oxybenzoëssäure, gab mit Eisenchlorid eine braune Färbung, und bei der Elementaranalyse auf Oxybenzoëssäure stimmende Werthe.

0,1833 Grm. der lufttrocknen Substanz gaben 0,4095 Grm. CO₂ und 0,0765 Grm. H₂O.

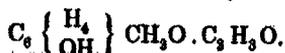
	Berechnet.	Gefunden.
C ₇	60,87	60,92
H ₆	4,35	4,63
O ₃	34,78	—
	<hr/> 100,00	

Der Oxybenzylalkohol wird demnach durch schmelzendes Kali unter Wasserstoffentwicklung zu Oxybenzoëssäure oxydirt:



Da Cannizzaro Benzylalkohol durch Kochen mit alkoholischem Kali in Benzoësäure und Toluol zerlegt hat¹⁾, so versuchte ich, ob Oxybenzylalkohol ebenso in Oxybenzoesäure und Kresol zerfällt. Die Versuche hatten jedoch keinen Erfolg, der Oxybenzylalkohol blieb unangegriffen.

Normaler Essigsäure-Oxybenzyläther.



Bei dem Eintragen von Oxybenzylalkohol in eine Mischung von Eisessig und Schwefelsäure löst sich ersterer leicht auf, und beim gelinden Erwärmen macht sich ein angenehm ätherischer Geruch bemerkbar.

Das Gemenge wird in kaltes Wasser gegossen, mit kohlenurem Natron neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Abdampfen des letzteren bleibt ein klares gelbes Oel zurück, welches beim Auswaschen mit Wasser darin zu Boden sinkt und nach dem Trocknen im Vacuum zu einer krystallinischen gelblichen Masse erstarrt.

Wiederholt abgepresst und umgeschmolzen wird sie fast farblos und erstarrt in radial strahligen Warzen.

Dieselben wurden analysirt.

0,2032 Grm. gaben 0,4980 Grm. CO₂ und 0,1158 Grm. H₂O.

	Berechnet.	Gefunden.
C ₉	65,06	65,32
H ₁₀	6,08	6,38
O ₃	28,91	—
	100,00	

Es ist keinem Zweifel unterworfen, dass ich den normalen Essigäther des Oxybenzylalkohols in Händen hatte.

Derselbe ist in seinen physikalischen Beziehungen dem Oxybenzylalkohol ähnlich. Er schmilzt bei 55° und er-

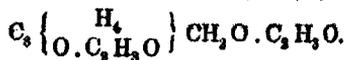
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 90, 253.

startt schnell wieder beim Abkühlen. Bei 295°—302° destillirt er unter theilweiser Zersetzung.

Er hat einen angenehm aromatischen Geruch, der zugleich an die Essigäther der Fettreihe erinnert, und brennenden Geschmack.

In Wasser ist er nur sehr wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid dieselbe veilchenblaue Reaction, wie der Alkohol selbst.

Saurer Essigsäure-Oxybenzyläther.



Schliesst man Oxybenzylalkohol mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid in ein Rohr ein und erhitzt längere Zeit auf 160°, so treten 2 Moleküle Acetyl mit dem Oxybenzylalkohol in Verbindung und es entsteht ein saurer Aether.

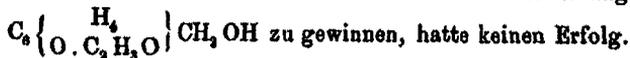
Durch Eingiessen des Röhreninhalts in Wasser, in welchem der Aether sofort als leichtflüssiges Oel niederschlägt, und durch Waschen und Trocknen wird derselbe als gelbliche, stechend riechende Flüssigkeit erhalten, welche bei etwa 290° farblos übergeht und in Kältemischung bei — 18° noch nicht erstarrt.

0,3988 Grm. gaben 0,9240 Grm. CO₂ und 0,2155 Grm. H₂O.

	Berechnet.	Gefunden.
C ₁₁	63,46	63,19
H ₁₂	5,77	6,00
O ₄	30,77	—
	100,00	

Er ist in Alkohol und Aether leicht löslich, in Wasser fast unlöslich. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Reaction mehr.

Der Versuch, durch vorsichtiges Verseifen dieses sauren Aethers einen dritten Aether von der Zusammensetzung



Durch sehr verdünnte Kalilauge wurden schon bei gewöhnlicher Temperatur beide Acetylmoleküle unter Rückbildung des Oxybenzylalkohols abgespalten.

Salzartige Verbindungen des Oxybenzylalkohols.

Durch Einwirkung von metallischem Kalium oder Natrium auf die ätherische Lösung von Oxybenzylalkohol scheiden sich unter Wasserstoffentwicklung *salzartige* Verbindungen desselben in Form eines weissen krystallinischen, überaus hygroskopischen Pulvers aus.

Da die Einwirkung jedoch in vollkommen-entwässertem Aether nicht vor sich geht, sondern nur, wenn noch geringe Spuren von Wasser zugegen sind, so ist das Produkt stets mit etwas Aetzkali oder -Natron vermenget, und dieses ist vom Alkohol nicht zu trennen.

Die Analysen der nach Abdunsten des Aethers im Vacuum zurückbleibenden Substanz gaben *deshalb* auch keine constanten Werthe. Es scheinen übrigens 2 Atome des Metalls eingetreten zu sein.

Einwirkung von Salzsäure.

Beim Lösen des Oxybenzylalkohols in concentrirter Salzsäure sowohl, wie beim Einleiten von Salzsäuregas in denselben verwandelt er sich zum grössten Theil in ein dunkles zähflüssiges Harz. Aus diesem lassen sich zwar geringe Mengen einer chlorhaltigen, in Wasser unlöslichen Flüssigkeit abdestilliren, allein es gelang bei der geringen Ausbeute bis jetzt nicht, ein reines Chlorid zu erhalten.

Sobald grössere Mengen Oxybenzylalkohol zu meiner Verfügung sind, werde ich diese Versuche erneuern, noch einige andere Derivate desselben darstellen und auch den Oxybenzylaldehyd zu erhalten suchen.

Die obigen Beiträge zur Kenntniss der drei isomeren Oxybenzoesäuren bestätigen die bereits mehrfach ausge-

172 Kolbe: Darstellung von Jodwasserstoffsäure.

sprochene Erfahrung, dass die Salicylsäure und Paraoxybenzoëssäure in ihrem Verhalten mancherlei Aehnlichkeit haben, wohingegen die isomere Oxybenzoëssäure jener kaum in etwas Anderem als in ihrer Zusammensetzung gleicht.

Salicylsäure und Paraoxybenzoëssäure lassen sich durch Erhitzen einzelner Salze ganz oder partiell in einander überführen, niemals aber ist durch gleichen Process die Umwandlung derselben in Oxybenzoëssäure beobachtet worden. — Ferner liefern jene beiden Säuren bei Behandlung mit Natriumamalgam in wässriger Lösung weder ein Aldehyd, noch auch einen Alkohol, sondern übereinstimmend harzige Produkte. Die Oxybenzoëssäure wird dagegen, wie ich nachgewiesen habe, bei gleicher Behandlung, eben so wie Benzoëssäure, leicht in ihren Alkohol übergeführt.

Wie weit diese Thatsachen im Verein mit einer grossen Zahl anderer geeignet sind, Einblicke in das Wesen der Isomerie der aromatischen Verbindungen zu bieten, darauf hat unlängst Prof. Kolbe in dies. Journ. [2] 14, 347 hingewiesen.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, December 1876.

Darstellung von Jodwasserstoffsäure;

von

H. Kolbe.

Als ich vor einiger Zeit für mein demnächst erscheinendes „Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie“ die Jodwasserstoffsäure zu behandeln hatte, wurde ich gewahr, dass verschiedene chemische Lehrbücher¹⁾ übereinstimmend eine Methode zur Darstellung dieser Säure empfohlen,

¹⁾ Grundriss der anorganischen Chemie von Fittig, zweite Auflage 1875. — Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie von v. Richter 1875. — Lehrbuch der Chemie von Roscoe-Schorlemmer 1877.

Kolbe: Darstellung von Jodwasserstoffsäure. 173

welche mir einiges Bedenken erregte durch die grosse Menge Jod und Wasser, die nach der betreffenden Vorschrift mit Phosphor in Wechselwirkung gesetzt werden sollen.

Im hiesigen Laboratorium, wie in meinen Vorlesungen ist immer die bekannte Darstellungsmethode angewandt, welche darin besteht, dass man in einer mit Kohlen-säure gefüllten Retorte zu 10 Thln. Jod nach und nach 1 Thl. gewöhnlichen Phosphors in kleinen Stücken ein-trägt, und das nachher noch kurze Zeit erhitzte flüssige Gemisch von Zweifach- und Dreifach-Jodphosphor nach dem Erkalten mit 4 Thln. Wasser übergiesst. Bei gelin-dem Erwärmen entweichen Ströme von jodfreier Jodwasser-stoffsäure.

Nach dem erwähnten anderen Verfahren soll die dop-pelte Menge Jod und die vierfache Menge Wasser auf das gleiche Quantum amorphen Phosphor genommen werden. Die Vorschrift lautet: 1 Thl. rother amorpher Phosphor wird mit 15 Thln. Wasser übergossen und in diese Mischung nach und nach 20 Thle. Jod eingetragen, die alsbald ein-tretende Reaction durch Abkühlen gemässigt und hernach durch Erhitzen die gebildete Jodwasserstoffsäure ausge-trieben. Wie ich Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie, erster Band, S. 366 entnehme, rührt dieselbe von Vigier (Bull. de la soc. chim. [2] 11, 125) her.

Im Zweifel darüber, ob ich diese von anderen Lehr-büchern empfohlene Darstellungsmethode des Jodwasser-stoffs in meinem kleinen Lehrbuch aufnehmen dürfe, sah ich mich veranlasst, dieselbe zu prüfen. Sie hat sich als unbrauchbar erwiesen. Jenes Gemisch enthält weitaus zu viel Wasser und zu viel Jod. Beim Erhitzen geht mit viel Wasser und wenig Jodwasserstoff viel freies Jod über; man erhält eine sehr wässrige, stark jodhaltige, dunkle Jodwasserstoffsäure.

Ueber die Einwirkung des Natriummerkaptids auf Jodmethyl, Methylenjodid und Chloroform;

von

Peter Claesson.

Carius hat durch Einwirkung von disulfophosphorsaurem Aethyl auf Methyl- und Amylalkohol die gemischten Sulfide Methyl-Aethylsulfid und Aethyl-Amylsulfid dargestellt.¹⁾ Er giebt $58,8^{\circ}$ — $59,5^{\circ}$ als Siedepunkt der ersten und 132° — $133,5^{\circ}$ als den der letzten Verbindung an. Zugleich wird erwähnt, dass Salpetersäure beide Verbindungen zu Aethylsulfonsäure oxydirt. A. Saytzeff²⁾, welcher das Aethyl-Amylsulfid aus Natriumamylmerkaptid und Jodäthyl darstellte, giebt als Siedepunkt 158° — 159° an, derselbe Siedepunkt war auch (von M. Saytzeff) für das Produkt des Natriummerkaptids und Amylchlorids festgestellt. Durch Oxydation mit Salpetersäure erhielt er bekanntlich salpetersaures Aethyl-Amylschwefeloxyd, C_2H_5S O. H
 C_6H_{11} O. NO₂. Weil Saytzeff's Darstellungsmethode der Verbindungen natürlich an und für sich eine grössere Garantie für Reinheit der Produkte bietet, so habe ich nach dieser Methode das Methyl-Aethylsulfid dargestellt, und das Produkt in Bezug auf Siedepunkt und Verhalten bei der Oxydation untersucht, um zu sehen, ob auch hier die Resultate von den von Carius erhaltenen abweichen. Dies war in der That auch der Fall.

Natriummerkaptid und Jodmethyl, in alkoholischer Lösung zusammengebracht, setzen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig mit einander um. Nach Beendigung der Reaction wurde der grösste Theil abdestillirt, das Destillat mit Wasser versetzt und das gefällte übelriechende Oel getrocknet und destillirt. Bei

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 119, 313.

²⁾ Dasselbst 139, 361.

Weitem der grösste Theil ging bei 64° über; der Siedepunkt blieb bei einer zweiten Destillation constant derselbe. Spec. Gew. 0,837 bei 20°.

Das Oel wurde vorsichtig durch einen Tropftrichter in rauchende Salpetersäure eingetragen, wobei eine ziemlich lebhafte Reaction stattfand. Nach Verdampfung der Salpetersäure im Wasserbade wurde ein farbloser, in Wasser in jedem Verhältnisse löslicher Syrup erhalten, dessen Analyse folgende Resultate gab:

0,310 Grm. gaben 0,261 Grm. CO₂ und 0,178 Grm. H₂O.

Für $\frac{\text{CH}_3}{\text{C}_2\text{H}_5} \text{SO} + \text{H} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2$ berechnet:

C ₂	36	23,22	22,96
H ₅	9	5,80	6,86
SO ₂ N	110	70,98	—
	155	100,00	

Dieses Produkt wurde in Wasser gelöst, mit kohlen-saurem Barium versetzt, filtrirt, im Wasserbade stark abgedampft, wieder in Aether gelöst, und der Aether verdunstet, wonach die freie Basis (? d. Red.) als ein farb- und geruchloses Oel erhalten wurde.

0,365 Grm. gaben 0,490 Grm. CO₂ und 0,270 Grm. H₂O.

Nach der Formel $\frac{\text{CH}_3}{\text{C}_2\text{H}_5} \text{SO}$ berechnet.

C ₂	36	39,18	36,60
H ₅	8	8,69	8,22
S	32	34,78	—
O	16	17,40	—
	92	100,00	

Der zu niedrige C- und H-Gehalt deutet darauf hin, dass die Basis noch etwas Salpetersäure enthielt. Bei einer volumetrischen Stickstoffbestimmung wurden auch Spuren davon erhalten. Es ist nämlich schwierig, die Salpetersäure mit kohlen-saurem Barium vollständig zu entfernen.

Das Natriummerkaptid wirkt in ganz derselben Weise

176 Claesson: Einw. d. Natriummerkapt. auf Jodmethyl.

auf Methylenjodid oder Chloroform, wie auf Methyljodid und Tetrachlorkohlenstoff ein. Das Chlor oder Jod wird durch die Gruppe $S.C_2H_5$ ersetzt, und zwar findet die Umsetzung vollständig schon bei gewöhnlicher Temperatur unter so bedeutender Wärmeentwicklung statt, dass das Ganze in's Kochen geräth.

Die Verbindung Disulfäthylmethan oder Methylmercaptid wird in derselben Weise wie die vorige Verbindung erhalten. Es ist ein farbloses übelriechendes, bei 184° unzersetzt destillirbares Oel von 0,987 spec. Gewicht bei 20° . Es wird von Salpetersäure sehr energisch angegriffen und dabei zu Aethylsulfonsäure oxydirt. Das Bariumsalz gab 36,8 % Ba, berechnet 36,7 %.

Das Trisulfäthylmethan oder Methyltrimercaptid, $CH.S_3.(C_2H_5)_3$, in derselben Weise wie Tetrakohlenmercaptid dargestellt, ist ein wahrscheinlich durch geringe Oxydationsprodukte etwas gelb gefärbtes Oel, welches nicht einmal im Vacuum unzersetzt destillirt werden kann. Mit Salpetersäure wird die Verbindung unter Feuererscheinung gleichfalls zu Aethylsulfonsäure oxydirt. Das Methyläthylsulfid ist somit das einzige unter den Sulfäthylderivaten des Methans, welches nicht mit Salpetersäure zu Aethylsulfonsäure oxydirt wird.

Die Analyse des Trisulfäthylmethans gab folgende Zahlen.

0,441 Grm. gaben 0,694 Grm. CO_2 und 0,339 Grm. H_2O .

C_7	84	42,85	42,90
H_{16}	16	8,16	8,54
S_3	96	48,99	--
	196	100,00	

Ueber einige Chloroplatinate und über die
Werthigkeit der seltenen Erdmetalle;

von

Dr. C. F. Nilson. ¹⁾

Nachdem v. Bonsdorff²⁾ 1828 eine ganze Reihe von Chloroplatinaten untersucht hatte, erweiterte sich unsere Kenntniss dieser Verbindungen hauptsächlich durch folgende Chemiker: Topsøe³⁾, der eine grosse Zahl der fraglichen Salze auch krystallographisch bestimmte, Margnac⁴⁾, welcher wie Cleve⁵⁾ die Salze der seltenen Erdmetalle näher kennen lehrte, Welkow⁶⁾, der seine Untersuchung den Beryllium- und Aluminiumverbindungen widmete.

In den Arbeiten der genannten Autoren und anderen, wie Hünefeld⁷⁾, Scheibler⁸⁾, Thomsen⁹⁾, Jolin¹⁰⁾ etc., die nur einzelne Chloroplatinate untersuchten, hat man zwar eine sachreiche Auseinandersetzung dieser Salze, kennt aber bisher keine Chloroplatinate einiger Metalle, die wie Aluminium alaunbildend sind, nämlich Eisen, Chrom, Indium.

Solche Verbindungen kennen zu lernen hat aus folgenden Gründen ein besonderes Interesse.

Alle bisher bekannten Chloroplatinate ausser einer Yttriumverbindung, wovon weiter unten, lassen sich einer der folgenden Formeln unterordnen:

¹⁾ Vom Verf. aus Nova Acta Reg. Soc. Sc. Upsal. Ser. III mitgetheilt. (D. Red.)

²⁾ K. svenska Vet. Akad. handl. 1828.

³⁾ Overs. o. danske Vid. Selsk. Forh. 1868, 142 und Bih. till svenska Vet. Akad. handl. 2, No. 5.

⁴⁾ Ann. ch. phys. [4] 80, und Ann. des sciences phys. et nat. 1870

⁵⁾ Bih. till svenska Vet. Akad. handl. 2, No. 6, 7, 8, 9.

⁶⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 6, 1288 und 7, 304.

⁷⁾ Schweigger's Journ. 60, 195.

⁸⁾ Dies. Journ. 67, 485.

⁹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 3, 827.

¹⁰⁾ Bih. till svenska Vet. Akad. handl. 2, No. 14, 36.

- a. $2 R Cl . Pt Cl_4$.
- b. $R Cl_2 . Pt Cl_4$.
- c. $R_2 Cl_6 . 2 Pt Cl_4$.
- d. $R Cl_4 . Pt Cl_4$.

Die Salze der einwerthigen Metalle sind nämlich nach a, die der zweiwerthigen nach b, die mit sechswerthigen Doppelatomen wirkenden nach c zusammengesetzt und ein Thoriumsalz zeigte allein eine mit d übereinstimmende Zusammensetzung.

Die Valenz der verschiedenwerthigen Elemente schien also einen sehr deutlichen Ausdruck in der Zusammensetzung der Chloroplatinate gefunden zu haben; besonders konnten die Verbindungen von Aluminium, Cer, Lanthan, Didym und Erbium, welche sämmtlich mit der dritten Formel c übereinstimmten, nur die Ansicht bestätigen welche ich zufolge der Bildungsart und Zusammensetzung verschiedener von mir untersuchten Selenite vor Kurzem ausgesprochen habe¹⁾, dass nämlich die Gadolinit- und Ceritmetalle ganz wie Aluminium mit zwei combinirten vierwerthigen Atomen als entschieden sechswerthig zu betrachten wären. Um neue Stützen für diese Ansicht möglicherweise zu erhalten, schien eine Untersuchung der noch fehlenden Verbindungen der unbestreitbar sechswerthigen Metalle von einiger Bedeutung werden zu können. Da ferner das Thoriumsalz seiner Zusammensetzung nach ganz vereinzelt stand und keine Chloroplatinate der entschieden vierwerthigen Elemente bekannt waren, so schien es auch wünschenswerth, solche Salze von Zinn und Zirconium kennen zu lernen.

Die betreffenden Verbindungen, zu deren Beschreibung ich jetzt übergehe, wurden deshalb dargestellt; die Zusammensetzung derselben führt, wie näher unten entwickelt wird, im Vergleich mit schon bekannten Chloroplatinaten, rücksichtlich der Valenz der Gadolinit- und Ceritmetalle und des Thoriums, zu ganz interessanten Folgerungen.

¹⁾ Researches on the salts of selenious acid, Nova Acta Reg. Soc. Sc. Upsal. Ser. III, 1875, und im Auszug Ber. Berl. chem. Ges. 8, 665.

Ferrichloroplatinat.



Eine Mischung von ungefähr 2 Mol. der freien Platinchlorosäure $2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ und 1 Mol. wasserhaltigen Eisenchlorids wurde im Wasserbade eingetrocknet, Wasser nahm den krystallinischen Rückstand sehr leicht auf und die dunkelrothgelbe Lösung schied beim Verdunsten über Schwefelsäure die Verbindung in grossen, gelbrothen, schief vierseitigen, glänzenden Prismen ab, deren Analyse folgendes Resultat herbeiführte:

1) 0,557 Grm. zwischen Löschpapier gepressten Salzes verloren 0,075 Grm. Wasser bei 100° ; nachdem der Rückstand durch Glühen mit Wasserstoff reducirt und dann mit Salpetersäure oxydirt war, lieferte derselbe 0,2245 Grm. Eisenoxyd + Platin; daraus wurde das Eisenoxyd durch Glühen mit Kaliumbisulphat entfernt, das rückständige Platin wog 0,1575 Grm., das Eisenoxyd also 0,067 Grm. = 0,0469 Grm. Eisen.

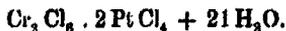
2) 0,543 Grm. der auf die erwähnte Weise getrockneten Verbindung gaben bei demselben Verfahren 0,071 Grm. Wasser, 0,32 Grm. Eisenoxyd + Platin, 0,16 Grm. Platin und also 0,08 Grm. Eisenoxyd = 0,042 Grm. Eisen.

In Procenten:

	Gefunden.		Berechnet.	
	1.	2.		
Eisenoxyd + Platin	40,31	40,52	$\text{Fe}_2 \text{O}_3 + \text{Pt}_2$	556 40,20
Eisen	8,42	7,73	Fe_2	112 8,10
Platin	28,28	29,46	Pt_2	396 28,68
Chlor	—	—	Cl_{14}	497 35,94
Wasser	13,46	13,08	$10 \text{H}_2\text{O}$	180 13,01
			$11 \text{H}_2\text{O}$	198 14,32
				1388 100,00

Das Salz, welches also 10 Mol. Krystallwasser bei 100° abgiebt, zerfliesst ziemlich schnell an der Luft.

Chromchloroplatinat.



Die Verbindung wurde aus einem Gemisch von ungefähr 2 Mol. Platinchlorosäure und 1 Mol. in Chlorwasser-

stoffsäure gelösten Chromhydrats dargestellt, welches im Wasserbade eingedampft eine grüne, krystallinische Salzmasse lieferte, die von Wasser mit grüner Farbe aufgenommen wurde und dann über Schwefelsäure bei Syrupconsistenz das Chloroplatinat in ziemlich grossen, dunkelgrünen, glänzenden, vierseitigen Prismen mit schiefen Endflächen abschied.

Bei der Analyse lieferten:

1) 0,4855 Grm. gepressten Salzes bei 100° 0,0665 Grm. Wasser und nach Glühen mit Wasserstoff 0,175 Grm. Chromoxyd + Platin; bei der Trennung derselben gieng die Substanz verloren.

2) 0,458 Grm. zwischen Löschpapier getrockneten Salzes verloren 0,059 Grm. Wasser bei 100°, nach Glühen mit Wasserstoff wog das Chromoxyd + Platin 0,1835 Grm., und nachdem das Chromoxyd durch Schmelzen mit Soda-Salpeter entfernt war, betrug das Gewicht des metallischen Platins 0,181 Grm., des extrahirten Chromoxyds folglich 0,0525 Grm. = 0,086 Grm. Chrom.

Procentisch:

	Gefunden.		Berechnet.	
	1.	2.		
Chromoxyd + Platin	40,18	40,51	Cr ₂ O ₃ + Pt ₂	549 89,94
Chrom	—	7,95	Cr ₂	105 7,68
Platin	—	28,92	Pt ₂	896 28,78
Chlor	—	—	Cl ₁₄	497 36,12
Wasser	12,97	13,02	10 H ₂ O	180 18,08
			11 H ₂ O	198 14,89
				<hr/> 1876 100,00

Das Salz ähnelt sehr dem Ferrichloroplatinat; wie dies, enthält es 21 Mol. Krystallwasser und lässt davon auch 10 Mol. bei 100° fahren, es zerfliesst auch an der Luft; eine geraume Zeit über Schwefelsäure aufbewahrt, verlor es aber seinen Glanz und verwittert also an trockener Luft, wenn auch sehr langsam.

Indiumchloroplatinat.

In₂ Cl₆ . 5 Pt Cl₄ + 36 H₂O.

Um ein mit den schon angeführten Eisen- und Chromsalzen analoges Indiumchloroplatinat darzustellen, wurden

und über die Werthigkeit der seltenen Erdmetalle. 181

2 Mol. der Platichlörosäure mit ungefähr 1 Mol. in Chlorwasserstoffsäure gelöstem Indiumoxyd versetzt, die Lösung zur Trockniss im Wasserbade eingedampft, der krystallinische Rückstand in Wasser gelöst. Aus der Lösung schoss über Schwefelsäure eine Verbindung nach obiger Formel in honiggelben, schief vierseitigen, ziemlich grossen Prismen mit schiefen Endflächen an.

Analyse:

1) 0,409 Grm. zwischen Löschpapier gepressten Salzes gaben 0,0465 Grm. Wasser bei 100° ab; aus dem Rückstand wurden dann durch Kochen mit Ameisensäure 0,144 Grm. Platin reducirt und aus der Lösung durch Fällung mit Ammoniak 0,044 Grm. Indiumoxyd = 0,0868 Grm. Indium erhalten.

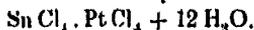
2) 0,702 Grm. Salz gaben ebenso 0,0815 Grm. Wasser bei 100°, 0,2485 Grm. Platin und 0,074 Grm. Indiumoxyd = 0,0611 Grm. Indium.

Die procentische Zusammensetzung des Salzes wird folglich:

	Gefunden.		Berechnet.	
	1.	2.		
Indium	8,87	8,70	In ₂	226,8 8,14
Platin	35,21	35,40	Pt ₆	990,0 35,51
Chlor	—	—	Cl ₂₀	923,0 33,11
Wasser	11,37	11,61	18 H ₂ O	324,0 11,62
			18 H ₂ O	324,0 11,62
				2787,8 100,00

Die schön ausgebildeten Krystalle zerfliessen sehr schnell an der Luft, schmelzen bei 100° in ihrem Krystallwasser und geben davon bei dieser Temperatur genau die Hälfte oder 18 Mol. allmählich ab.

Stannichloroplatinat.



Eine aus ungefähr 2 Mol. Platichlörosäure und 1 Mol. Zinntetrachlorid bereitete Mischung wurde, um die überschüssige Chlorwasserstoffsäure zu entfernen, im Wasserbade vollkommen eingetrocknet; den gelben, krystallinischen Rückstand nahm Wasser sehr leicht auf und die Lösung schied bei Syrupconsistenz ein nach obiger Formel

zusammengesetztes Chloroplatinat in Kleinen, sehr dünnen, hellgelben, glänzenden Lamellen ab, die bei Vergrösserung sich als vierseitige, vielleicht etwas schiefe Tafeln zeigten.

Folgende analytische Bestimmungen sind nach Pressen des Salzes zwischen Löschpapier unternommen:

1) 0,7 Grm. verloren bei 100° von ihrem Krystallwasser 0,027 Grm.; beim Vermischen mit Natriumsulphat fiel aus der Lösung des Rückstandes ein Zinnhydrat nieder, das noch ein wenig Platin enthielt; die ausgewaschene und geglühte Fällung wurde deshalb mit Salmiak geglüht, um das Zinnoxid als Zinnchlorid zu verflüchtigen und dann das eingemischte Platin bestimmt. Man erhielt auf diese Weise: 0,124 Grm. Zinnoxid = 0,0975 Grm. Zinn und 0,1785 Grm. Platin.

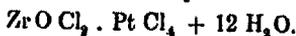
2) 0,693 Grm. Salz lieferten nach demselben Verfahren 0,0295 Grm. Wasser bei 100°, 0,132 Grm. Zinnoxid = 0,1038 Grm. Zinn und 0,1715 Grm. Platin.

Procentisch:

	Gefunden.			Berechnet.	
	1.	2.			
Zinn	13,94	14,98	Sn	118	14,46
Platin	24,79	24,75	Pt	198	24,27
Chlor	—	—	Cl ₂	294	34,80
Wasser	3,86	4,25	2 H ₂ O	36	4,41
			10 H ₂ O	180	22,06
				<hr/>	
				816	100,00

Das Salz, welches also bei 100° von seinem Krystallwasser 2 Mol. abgibt, zerfließt bald an der Luft, an trockner Luft hält es sich aber unverändert.

Zirconchloroplatinat.



Dieses Salz wurde genau wie die angeführte Zinnverbindung aus äquivalenten Mengen von krystallisiertem Zirconoxychlorid $\text{ZrOCl}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$ und Platichlorosilure bereitet und krystallisirte in kleinen, hellgelben, schiefe vierseitigen, mikroskopischen Prismen.

Nach Pressen zwischen Löschpapier wurde es folgenden analytischen Bestimmungen unterworfen:

und über die Werthigkeit der seltenen Erdmetalle. 183

1) 0,855 Grm. Salz gaben nach Glühen in Wasserstoff 0,2895 Grm. Zirconerde + Platin und nach Schmelzen mit saurem Fluorkalium 0,179 Grm. Platin, also 0,1105 Grm. Zirconerde = 0,0815 Grm. Zirconium.

2) 0,583 Grm. Salz gaben ebenso 0,3585 Grm. Zirconerde + Platin, 0,1615 Grm. Platin, 0,096 Grm. Zirconerde = 0,0701 Grm. Zirconium.

3) 0,778 Grm. Salz verloren bei 100° von ihrem Krystallwasser 0,1175 Grm.

4) 1,046 Grm. Salz wurden zur Bestimmung des Wassergehalts in einem Glasrohre mit wasserfreiem Natriumcarbonat geglüht; das in einem mit Chlorcalcium gefüllten Glasrohre aufgenommene Wasser wog 0,804 Grm.

5) 0,86 Grm. Salz verloren ebenso beim Glühen mit Natriumcarbonat 0,352 Grm. Wasser.

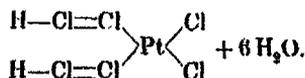
Die procentische Zusammensetzung wird folglich:

	Gefunden.					Berechnet.		
	1.	2.	3.	4.	5.			
Zirconerde + Platin	44,20	44,07	--	--	--	ZrO + Pt	820	48,86
Zirconium	12,44	12,04	--	--	--	Zr	90	12,28
Platin	27,38	27,75	--	--	--	Pt	198	27,01
Chlor	--	--	--	--	--	Cl ₂	213	29,06
Sauerstoff	--	--	--	--	--	O	16	2,18
Wasser	--	--	15,10	29,06	29,80	6 H ₂ O	108	14,78
						6 H ₂ O	108	14,74
							783	100,00

Das Salz, welches also Zirconoxychlorid als positives Membrum enthält, hält sich ziemlich gut an der Luft, schmilzt bei 100° und verliert dabei die Hälfte oder 6 Mol. seines Krystallwassers, eine schellackähnliche Masse hinterlassend.

Löst man Platin in concentrirter Salpeter-Salzsäure und entfernt durch Zusatz von Salzsäure und Erhitzen alle Salpetersäure, so gesteht, wie bekannt, die erhaltene Lösung nach dem Abdampfen im Wasserbade und Erkalten zu braunrothen Nadeln von der Zusammensetzung 2 H Cl. Pt Cl₄ + 6 H₂O oder atomistisch¹⁾

¹⁾ Siehe: Blomstrand, Chemie der Jetztzeit S. 333 · 338.



Von dieser Platichlorsäure, wie sie zweckmässig genannt werden kann, worin der Wasserstoff oder die beiden Chlorwasserstoffmoleküle so innig gebunden sind, dass dieselben nach Topsoe¹⁾ nicht einmal durch Abdampfen mit überschüssiger unterchloriger Säure entfernt werden können, kann man aus guten Gründen annehmen, dass die Chloroplatinate durch Vertreten des Wasserstoffs mit Metallen sich herleiten. Die normalen Salze dieser Säure würden also bei verschiedener Valenz der wasserstoffvertretenden Elemente nach folgenden Formeln zusammengesetzt sein:

- a. $2 \overset{\text{I}}{\text{R}} \text{Cl} . \text{Pt Cl}_4.$
- b. $\overset{\text{II}}{\text{R}} \text{Cl}_2 . \text{Pt Cl}_4.$
- c. $2 \overset{\text{III}}{\text{R}} \text{Cl}_3 . 3 \text{Pt Cl}_4.$
- d. $\overset{\text{IV}}{\text{R}} \text{Cl}_4 . 2 \text{Pt Cl}_4.$
- e. $\overset{\text{V}}{\text{R}}_2 \text{Cl}_5 . 3 \text{Pt Cl}_4.$

Wie oben schon erwähnt, sind es nur die ein- und zweiwerthigen Metalle, welche normale Salze mit dieser Chlorsäure bilden. Man kennt nämlich Chloroplatinate von sämmtlichen einwerthigen Metallen, die nach der Formel a, und von sämmtlichen zweiwerthigen²⁾, die nach der Formel b zusammengesetzt sind. Nur Quecksilber macht eine Ausnahme³⁾; das Quecksilberdichlorid giebt nämlich keine Verbindung mit Platintetrachlorid, was wahrscheinlich darin seinen Grund hat, dass dasselbe einen entschieden negativen Charakter gegen andere Chloride hat. Wie man in Folge der stark positiven Eigenschaften der fraglichen Metalle erwarten könnte, sind ausserdem

1) Résumé du bull. de la Soc. r. Dan. des sciences 1868.

2) Siehe: Gmelin-Kraut Handb. d. anorg. Chem. 6. Aufl. B, 1164—1210.

3) Topsoe, Overs. o. danske Vid. Selsk. Forh. 1868, 155.

alle Chloroplatinate derselben normal zusammengesetzt; weder saure noch basische sind bekannt.

Dagegen geben die Elemente von höherer Valenz, als die schon angeführten, gar keine normalen Salze mit Platichlorsäure. Salze von den Formeln c, d und e sind vollkommen unbekannt. Bisher hatte man nur Chloroplatinate basischer Zusammensetzungsart von denselben erhalten, und deren Zahl ist nun durch die oben erwähnten Verbindungen von Eisen, Chrom, Zinn, Zirconium noch mehr bereichert. Chloroplatinate saurer Zusammensetzungsart hatte die chemische Literatur gar nicht aufzuzeigen; das oben beschriebene Indiumsalz ist also das einzige Beispiel dieser Art.

Die Valenz der seltenen Erden betreffend, kann man nun aus dem schon Angeführten folgende Schlüsse ziehen.

Um zuerst das Beryllium zu besprechen, weist die Zusammensetzung dessen Chloroplatinats, welche mit der Formel b übereinstimmt, diesem Elemente seinen wahren Platz unter den zweiwerthigen Metallen an. Nach den übereinstimmenden Angaben verschiedener Autoren: Marignac¹⁾, Thomsen²⁾, Welkow³⁾ ist nämlich die Formel dieser Verbindung:



welche deutlich zeigt, dass man das Beryllium unter die Metalle von höherer Valenz — z. B. unter die Aluminiumgruppe — nicht zu rechnen habe, denn keines von diesen hat ein normales Chloroplatinat gegeben.

Von solchen Grundstoffen, über deren Dreiverthigkeit die Chemiker vollkommen einverstanden sind, wie Wismuth, Arsen, Antimon, sind keine Chloroplatinate bekannt. Dagegen liegen solche Salze von Cer, Lanthan, Didym, Yttrium, Erbium vor, Elemente, die Cleve⁴⁾ nach einer ausführlichen Untersuchung deren Verbindungen und

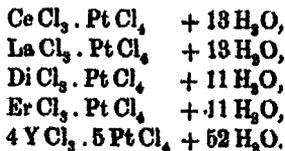
¹⁾ Arch. des sciences phys. et nat. 1870, 374.

²⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 8, 827.

³⁾ Dasselbat 6, 1288.

⁴⁾ Bih. till svenska Vet. Akad. handl. 2, No. 7, 8, 9.

auf Grund der Zusammensetzung von mehreren derselben, als dreiwertig betrachtet. Er schreibt nämlich die Formeln dieser Salze:



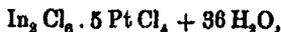
Sie sind also von einer basischen Zusammensetzungsart, und zwar enthalten die vier ersten $\frac{2}{3}$, das letzte einzeln stehende $\frac{1}{6}$ der Säuremenge eines normalen Salzes.

Von den Metallen, welche mit zwei combinirten Atomen sechswertig sind, war bisher nur ein einziges Chloroplatinat bekannt, nämlich das von Welkow untersuchte Aluminiumsalz



welches von Schrauf auch krystallographisch bestimmt wurde. Da diese Verbindung ihrer Zusammensetzung nach mit den oben erwähnten Chloroplatinaten von Cer, Lanthan, Didym und Erbium genau übereinstimmt, indem sie sämmtlich $\frac{2}{3}$ -Chloroplatinate sind, so war es wünschenswerth, auch die übrigen Glieder der sechswertigen Metallgruppe $\overset{\text{VI}}{\text{R}_2}$ hinsichtlich ihrer fraglichen Chlorosalze kennen zu lernen.

Unter den oben erwähnten neuen Chloroplatinaten sind, wie man sieht, die Salze von Eisen und Chrom $\frac{2}{3}$ -Chloroplatinate und also mit der vorher bekannten Aluminiumverbindung analog zusammengesetzt; das Indiumsalz ist dagegen von ganz abnormer Zusammensetzung. Obwohl es aus einer Lösung krystallisirte, die ziemlich genau 1 Mol. Indiumchlorid und 2 Mol. Chlorosäure enthielt, so schoss doch die saure Verbindung

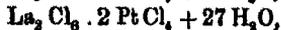
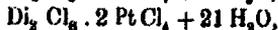
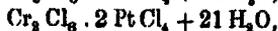
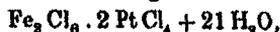


eine beträchtliche Menge Indiumchlorid in der Mutterlauge hinterlassend, an. Nach Zusatz von mehr Chlorosäure zu derselben wurde auch eine neue reichliche Krystallisation desselben Salzes gewonnen. Als das einzige saure Chloro-

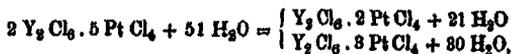
und über die Werthigkeit der seltenen Erdmetalle. 187

platinat, welches bisher bekannt ist, hat dasselbe ein besonderes Interesse.

Die genaue Uebereinstimmung, welche die Aluminium-, Ferri- und Chromchloroplatinate, die entschieden sechswerthige Elemente enthalten, ihrer Zusammensetzung nach mit den Salzen der seltenen Erdmetalle zeigen, führt indessen ungezwungen zu der Ansicht, dass sämmtliche dieser Metalle dieselbe Valenz haben: die Formeln, welche Cleve den Erdmetallsalzen gegeben hat, müssen verdoppelt werden. Führt man bei dieser Veränderung zugleich Wasserquantitäten ein, welche laut seinen eigenen Analysen, wie unten näher gezeigt wird, noch besser als die von ihm angenommenen höchst ungewöhnlichen Krystallwassermengen von 11 und 13 Mol. passen, so erhält man zwischen den Chloroplatinaten der Aluminiumgruppe und der seltenen Erdmetalle in folgender schönen Salzreihe eine schlagende Uebereinstimmung:



Daran reiht sich das abnorm zusammengesetzte Yttriumsalz an, indem man nämlich dasselbe als Doppelverbindung von $\frac{2}{3}$ -Chloroplatinat und normalem auffassen kann:



worin also ein mit den vier erstgenannten Salzen genau übereinstimmendes Chloroplatinat angenommen ist.

Da indessen dieses Yttriumsalz seiner Zusammensetzung nach ganz vereinzelt war, und man zufolge dessen möglicherweise glauben konnte, Cleve hätte es nur zufällig erhalten, so wurde aus einer Mischung von 1 Mol. Yttererde und 2 Mol. Chlorosäure eine Yttriumverbindung dargestellt. Wenn möglich, würde man nämlich daraus

ein mit den oben angeführten sieben Verbindungen analoges Chloroplatinat erhalten. Die Mischung wurde im Wasserbade vollkommen eingetrocknet, der krystallinische Rückstand im Wasser gelöst und die Lösung über Schwefelsäure abgedampft. Dabei krystallisirte ein Salz in grossen, gelben, schief vierseitigen Tafeln, welches nach Pressen zwischen Löschpapier folgende Werthe bei der Analyse ergab:

1) 0,589 Grm. verloren bei 100° 0,06 Grm. an Gewicht und lieferten nach dem Glühen mit Wassertoff und Abtreiben mit Schwefelsäure 0,3315 Grm. Yttriumsulfat + Platin und nach dem Ausziehen des Sulfats mit Wasser wog das rückständige Platinmetall 0,167 Grm., das Yttriumsulfat also 0,1645 Grm. = 0,0681 Grm. Yttrium.

2) 0,666 Grm. Salz, welche bei 100° 0,0685 Grm. Wasser verloren, lieferten ebenso 0,374 Grm. Yttriumsulfat + Platin, 0,19 Grm. Platin und also 0,184 Grm. Yttriumsulfat, 0,0708 Grm. Yttrium entsprechend.

Procentisch:

	Gefunden.		Berechnet nach der Formel	
	1.	2.	$2 Y_2 Cl_2 \cdot 5 Pt Cl_2 + 51 H_2 O$.	
Yttriumsulfat + Platin	56,28	56,16	$2 [Y_2 3 SO_4] + Pt_5$	1922 56,49
Yttrium	10,71	10,60	Y_4	358 10,52
Platin	23,35	23,53	Pt_5	990 29,10
Chlor	—	—	Cl_{32}	1136 33,40
Wasser	10,19	10,28	$19 H_2 O$	342 10,04
			$32 H_2 O$	576 16,94
				3402 100,00

Das Salz war also identisch mit Cleve's Yttriumverbindung.

Aus oben erwähnten Gründen ist nur der Wassergehalt zu 51 Mol. statt 52 angenommen; alle erhaltenen Werthe stimmen auch mit dieser Veränderung der Formel überein.

Es scheint also, als ob das Yttrium kein $\frac{2}{3}$ -Chloroplatinat bilden kann.

Das beschriebene abnorme Salz ist überdies sehr bemerkenswerth. Wie oben erwähnt, geben nur die ein- bis zweiwerthigen Metalle normale Chloroplatinate, die mehrwerthigen, wie wir gefunden haben, dagegen gar keine normalen, sondern basische, und nur Indium bildet aus-

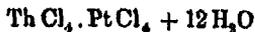
und über die Werthigkeit der seltenen Erdmetalle. 189

nahmsweise ein saures Salz. Da nun das Yttrium unter den seltenen Erdmetallen ohne Zweifel das positivste Element ist, was z. B. aus dem Verhalten des Sulphats zu Natriumseleniat hervorgeht¹⁾, so hat diese Eigenschaft ihren Ausdruck in der fraglichen Verbindung gefunden, denn darin offenbart sich ein deutliches Streben, ein möglichst neutrales Salz zu bilden.

Um darzuthun, dass die oben unternommene Verdopplung von den Formeln der seltenen Erdmetallsalze auch nach den vorhandenen Analysen berechtigt ist, braucht man nur die gefundenen Werthe mit den nach den verschiedenen vorgeschlagenen Formeln berechneten vergleichen. Der Kürze wegen sind in der Tabelle nur die erhaltenen Quantitäten von Sulphat + Platin oder Oxyd + Platin angeführt; diese Bestimmungen fallen auch ausserordentlich scharf aus und sind jedenfalls am zuverlässigsten.

Gewogene Substanz.	Gefunden in Procenten.	Berechnet in Proc. nach Cleve's Formeln.	Berechnet in Proc. nach meinen Formeln.
2 Ce O ₂ + Pt ₂	44,32 (Jolin)	44,98	44,47
La ₂ 3 SO ₄ + Pt ₂	58,32 (Cleve)	58,69	58,08
Di ₂ 3 SO ₄ + Pt ₂	62,84 ..	61,78	62,49
Er ₂ 3 SO ₄ + Pt ₂	62,48 ..	62,88	63,58
2 [Y ₂ 3 SO ₄] + Pt ₂	56,47 ..	56,28	56,49

Von den Metallen endlich, über deren Vierwerthigkeit keine Verschiedenheit der Meinungen herrscht, waren bisher keine Chloroplatinate bekannt. Nur von Thorium, ein Element, das wahrscheinlich diese Valenz hat, erwähnt die Literatur eines Chloroplatinats, welches Cleve unter der Formel



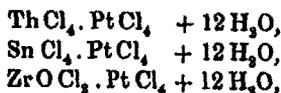
beschreibt, eine Zusammensetzung, welche es mit keinem anderen bekannten Chlorosalze gemein hat. Es ist im Gegentheil nach einem besonderen Typus gebildet.

¹⁾ Nilson, in den S. 178 angeführten Abhandlungen.

Nach einer ausführlichen Untersuchung der Thoriumsalze fasst Cleve für die Vierwerthigkeit dieses Elementes einige Gründe zusammen, die ich mir erlaube, hier anzuführen. Sie berühren die Zusammensetzung a) des durch überschüssiges Ferrocyankalium gefällten Ferrocyanthorium: Th. Fe Cy_6 , b) der Doppelverbindungen basischen Rhodanthorium mit Quecksilbercyanid: $\text{Th} \begin{Bmatrix} [\text{OH}]_3 \\ \text{Rh} \end{Bmatrix} \cdot \text{Hg Cy}_2$ und $\text{Th} \begin{Bmatrix} \text{OH} \\ \text{Rh}_3 \end{Bmatrix} \cdot 3 \text{Hg Cy}_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$, c) des Pyrophosphats: $\text{Th. O}_4 \cdot \text{P}_2 \text{O}_5 + 2 \text{H}_2\text{O}$, d) des Natriumthoriumcarbonats: $\text{Th. O}_4 \cdot 2 \text{CO} + 8 \text{Na}_2 \cdot \text{O}_3 \cdot \text{CO} + 12 \text{H}_2\text{O}$, ferner den Wassergehalt e) des Formiats: $\text{Th. O}_4 \cdot 4 \text{CHO} + 8 \text{H}_2\text{O}$ und f) der Sulphate $\text{Th. O}_4 \cdot 2 \text{SO}_3 + 8 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Th. O}_4 \cdot 2 \text{SO}_3 + 9 \text{H}_2\text{O}$.

Das Thorium zeigt doch sehr wenige Aehnlichkeiten mit den entschieden vierwerthigen Grundstoffen; wenigstens vermisst man jede nähere Uebereinstimmung zwischen Thoriumverbindungen und Salzen der Metalle, welche dem Thorium am nächsten stehen sollten, nämlich Zinn und Zirconium.

Um indessen einige Aufschlüsse über die wahre Valenz des fraglichen Elements möglicherweise zu erhalten, wurden die oben beschriebenen Chlorosalze von Zinn und Zirconium dargestellt. Die bisher ganz vermisste Analogie ist in denselben sehr deutlich ausgesprochen und kann wohl als die hervorragendste Stütze für die Vierwerthigkeit des Thoriums angesehen werden. Stellen wir nämlich das Thoriumsalz mit den neuen Verbindungen zusammen, so bekommt man folgende Reihe:



worin die verschiedenen Glieder bis auf den Wassergehalt analog zusammengesetzt sind; doch zeigt Zirconium hier wie in mehreren seiner Verbindungen eine Neigung, mit Sauerstoff das zweiatomige Radical Zirconyl ZrO zu bil-

den, welche sich nicht beim Thorium vorfindet. Zwischen den Zinn- und Thoriumverbindungen ist indessen die Analogie vollkommen.

Das Gesagte können wir in folgender Eintheilung der Chloroplatinate zusammenfassen. Es existiren drei grosse Hauptgruppen davon, welchen dieselbe, die Yttrium- und Indiumverbindung nur ausgenommen, sich unterordnen lassen, nämlich:

- I. worin der Chlorgehalt des Platintetrachlorids doppelt so gross wie der des basischen Chlorids ist; dahin gehören die normalen Chloroplatinate der ein- und zweiwerthigen Metalle: $2RCl.PtCl_4$ und $RCl_2.PtCl_4$;
- II. worin der Chlorgehalt des Platintetrachlorids $\frac{1}{3}$ so gross wie der des basischen Chlorids ist; dahin gehören die $\frac{1}{3}$ -Chloroplatinate der sechswerthigen Metalle R_6 : $R_6Cl_2.2PtCl_4$;
- III. worin der Chlorgehalt des Platintetrachlorids und des basischen Chlorids gleich gross ist; dahin gehören die $\frac{1}{2}$ -Chloroplatinate der vierwerthigen Metalle: $RCl_4.PtCl_4$.

Selten dürfte die Valenz der verschiedenwerthigen Grundstoffe in einer und derselben Salzreihe einen so evidenten Ausdruck finden, wie in den oben besprochenen Verbindungen.

Zur Volhard'schen Silberbestimmung;

von

Dr. E. Drechsel.

Als ich vor einiger Zeit den Gehalt einer wässrigen Salzsäure auf die Weise zu bestimmen suchte, dass ich ein gemessenes Volum derselben mit einer überschüssigen Menge titrirter Silberlösung füllte und den in Lösung gebliebenen Antheil Silber mittelst Rhodanlösung zurücktitrirte, fand ich, dass der Endpunkt sich nicht scharf erkennen liess;

192 Drechsel: Zur Volhard'schen Silberbestimmung.

die Flüssigkeit wurde auf Zusatz eines Tropfens Rhodanlösung röthlich, allein beim Umschwenken wurde sie fast vollständig entfärbt und nur ein schwach gelblicher Farbenton blieb zurück. Der Grund dieser auffälligen Erscheinung liegt, wie mich einige Versuche alsbald lehrten, in dem Verhalten des Chlorsilbers gegen Rhodanlösungen. Es ist schon lange bekannt, dass Chlorsilber und auch Bromsilber mit wässriger Jodkaliumlösung geschüttelt, diese schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zersetzen; Chlorsilber in Wasser vertheilt färbt sich augenblicklich gelb, wenn man auch nur einen Tropfen verdünnter Jodkaliumlösung hinzufügt, und in der Flüssigkeit lässt sich keine Spur Jod mehr nachweisen. Aehnlich verhält sich nun Chlorsilber gegen Rhodankalium und Rhodanammonium. Schüttelt man deren Lösungen mit frisch gefälltem Chlorsilber, so wird das Filtrat durch schwefelsaures Eisenoxyd nicht geröthet; setzt man aber zu dem ausgewaschenen Chlorsilber Salzsäure und dann schwefelsaures Eisenoxyd, so tritt starke Rothfärbung ein. Es geht hieraus hervor, dass sich das Rhodankalium mit einem Theile des Chlorsilbers zu Rhodansilber und Chlorkalium umgesetzt hat. Dem entsprechend lässt sich auch eine durch Rhodanlösung stark gefärbte schwefelsaure Eisenoxydlösung durch Schütteln mit frisch gefälltem Chlorsilber fast vollständig entfärben; gewöhnlich behält aber die Flüssigkeit einen gelblichen Farbenton. Wäscht man den Niederschlag vollständig mit Wasser aus und behandelt ihn mit verdünnter Salzsäure, so erhält man eine hellrosafarbene Lösung, welche mit Eisenoxydsalzen sofort eine starke Reaction auf Rhodan giebt. Es scheint demnach durch das Chlorsilber oder das neu gebildete Rhodansilber eine Spur Eisenrhodanid mit niedergerissen zu werden. Auch Bromsilber zersetzt gelöste Rhodanmetalle, aber etwas schwieriger wie Chlorsilber.

Will man also Silber in einer Lösung, in welcher gleichzeitig Chlorsilber oder Bromsilber suspendirt ist, nach der Volhard'schen Methode bestimmen, so muss man die Flüssigkeit auf ein bekanntes Volumen verdünnen, durch ein trocknes Filter giessen und vom Filtrate ein gemessenes Volum zur Analyse verwenden.

Leipzig, den 12. Januar 1877.

Ueber Aethylmerkaptan;

von

Peter Claesson.

Bei einer Untersuchung über die Sulfacetsäuren¹⁾ wurde ich gewahr, dass unsere Kenntnisse von dem Merkaptan noch sehr unvollständig, zum Theil fehlerhaft sind, und mit Ausnahme seiner Oxydationsprodukte kaum weiter reichen, als die des Entdeckers selbst. Nachstehende Untersuchungen, welche zum Theil schon in schwedischer Sprache veröffentlicht wurden²⁾, sind bestimmt, jene Lücke auszufüllen.

Aethylsulfhydrat. Zur Darstellung des Merkaptans habe ich das rohe ätherschwefelsaure Natron verwandt, erhalten durch Neutralisiren der rohen zuvor mit Wasser verdünnten Aetherschwefelsäure mit kohlensaurem Natron. Nachdem in der Kälte der grösste Theil des schwefelsauren Natrons auskrystallisirt war, wurde die das ätherschwefelsaure Natron enthaltende Mutterlauge mit einer concentrirten Lösung von Kaliumsulfhydrat gemischt, und das Gemisch in einer mit tubulirter Vorlage verbundenen Retorte so gelinde erhitzt, dass die Flüssigkeit nicht in's Kochen gerieth. Um den üblen Geruch zu beseitigen, wurden die uncondensirten Dämpfe aus der Vorlage in Kalihydrat geleitet, welches sowohl den Schwefelwasserstoff wie das Merkaptan absorbirt. Es ist nicht zweckmässig, die Dämpfe erst durch einen Kühler gehen zu lassen, weil sich darin häufig eine feste krystallisirte Verbindung von Merkaptan und Wasser bildet, welche das Kühlrohr leicht verstopft. Nach zwölfstündigem gelinden Erhitzen ist die Reaction zu Ende.

Auf diese Weise erhält man aus 1 Liter Alkohol und 350 Grm. Kalihydrat 280—290 Grm. rohen Merkaptans

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 1875, S. 120.

²⁾ Lunds Universitets årsskrift Band 12.

in der Vorlage. Das Kalihydrat, welches zum Auffangen der Dämpfe gebraucht wird, enthält auch etwas, was durch völlige Sättigung mit Schwefelwasserstoff gewonnen werden kann. Das Merkaptan, welches in Kaliumsulfhydrat unlöslich ist, scheidet sich dann oben ab. Das rohe Merkaptan enthält ungefähr 70—80% Aethylsulfhydrat, das Uebrige ist einfaches Aethylsulfid. — Wie ich später zeigen werde, kann man durch besondere Vorrichtungen den Gehalt des übergegangenen Oels an Merkaptan bedeutend erhöhen.

Ein von Schwefelwasserstoff völlig freies Merkaptan erhält man leicht durch wiederholtes Umschütteln mit einer verdünnten Kalilösung und nachherige Rectification über etwas Quecksilberoxyd. Von Aethylsulfid kann das Merkaptan schwierig durch fractionirte Destillation völlig frei erhalten werden, doch gelingt es leicht, dasselbe aus dem Natriummerkaptid rein darzustellen, wie ich später darlegen werde.

H. Müller¹⁾ hat eine krystallisirte Verbindung von Merkaptan mit Wasser beschrieben. Auch ich habe wiederholt solche Krystalle beobachtet, sie scheinen bei der Darstellung des Merkaptans ganz normal gebildet zu werden, wenn die Dämpfe erst durch einen Kühler geleitet werden, welcher Wasser von 8° oder darunter enthält. Das Kühlrohr wird dann davon oft ganz verstopft. Im Anfang der Destillation, wenn reichliche Mengen des Merkaptans im Verhältniss zum Wasser übergehen, werden sie nicht gebildet, sie scheinen vielmehr erst dann hervorzutreten, wenn Merkaptan und Wasser in demselben Verhältnisse wie in jener Verbindung übergehen. Die krystallisirte Masse besteht aus einem Aggregat von feinen farblosen Nadeln. Bei einer Temperatur von 12°—14° halten sich die Krystalle in einem geschlossenen Gefässe ohne Zersetzung mehrere Tage hindurch. Sie sind somit nicht Eis mit mechanisch eingeschlossenem Merkaptan, sondern müssen als eine wirkliche Verbindung angesehen

¹⁾ Chem. Centrbl. 1872, S. 529.

werden. Diese Verbindung, die so sehr an die des Schwefelwasserstoffs mit Wasser erinnert, scheint unlöslich sowohl in Wasser, wie in Merkaptan zu sein. Müller hat ihre Zusammensetzung aus den gebildeten Volumen Wasser und Merkaptan beim Schmelzen berechnet, und so 1 Mol. Merkaptan + 24 Mol. Wasser gefunden. Als ich ein Mal eine besonders reichliche Menge davon bekam, habe ich sie in gewöhnlicher Weise analysirt. Die Krystalle wurden vor der Analyse zwei Mal zwischen Fließpapier ausgepresst. Die Temperatur des Zimmers betrug während der ganzen Operation 8°.

- 1) 0,424 Grm. gaben 0,228 Grm. BaO, CO₂.
- 2) 0,878 Grm. gaben 0,194 Grm. CO₂ und 0,849 Grm. H₂O.
- 3) 0,766 Grm. gaben 0,644 Grm. H₂O.

Diese Zahlen führen zu der Formel C₂H₆.S.H + 18 H₂O, nämlich:

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
18 H ₂ O	324	83,9	—	—	84,1
C ₂	24	6,2	—	6,1	—
S	32	8,8	7,5	—	—
H ₆	6	1,6	—	—	—
	386	100,0			
H ₄₂	—	10,8	—	10,8	—

Dass Müller mehr Wasser bekommen hat, mag, abgesehen von der ungenauen Bestimmungsmethode, darin seinen Grund haben, dass er die Lösung von den Krystallen nicht abgoss.¹⁾

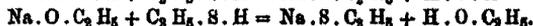
Merkaptan ist bekanntlich dadurch besonders charakterisirt, dass es sich direct mit Verbindungen derjenigen Metalle, die zum Schwefel grosse Verwandtschaft haben,

¹⁾ In vielen Lehrbüchern wird erwähnt, dass bei rascher Verdampfung eines Tropfens Merkaptan an einem Glasstabe so viel Wärme gebunden wird, dass das Merkaptan selbst erstarrt. Da das Merkaptan bei hohen Kältegraden nicht die geringste Neigung zum Festwerden zeigt, auch nicht einmal dickflüssig wird, so ist diese Erscheinung wahrscheinlich auf die Bildung der oben erwähnten Verbindung zurückzuführen.

sehr leicht umgesetzt. Zeise hat die Merkaptide von Platin, Silber, Gold, Quecksilber, Kupfer, Blei und die Alkalimetalle untersucht. Ich habe die meisten übrigen herstellbaren Merkaptide dargestellt. Diese Verbindungen lassen sich in bestimmte Gruppen ordnen, und sie nehmen darin den Platz ein, welcher ihnen nach der Natur des Metalls zukommt. Ich lasse die Beschreibung der einzelnen Verbindungen hier folgen.

Natriummerkaptid, $\text{Na.S.C}_2\text{H}_5$. Zeise hat die Alkaliverbindungen des Merkaptans durch Auflösen der Metalle in dem Sulphydrat dargestellt, wobei unter sehr starker Wärmeentwicklung die Merkaptide als körnige Massen gebildet werden. Zweckmässiger ist es, das Merkaptan vorher mit reinem Aether zu verdünnen und grosse Stücke von Natrium zu verwenden. Die Wasserstoffentwicklung geht dann ruhig vor sich, und das Merkaptid schießt allmählich in voluminösen, schneeähnlichen Massen an, den grössten Theil des Aethers einsaugend. Nach dem Abdestilliren des Aethers bildet das Merkaptid eine amorphe, äusserst leichte und lockere schneeweisse Masse. Die unangegriffenen Natriumstückchen lassen sich leicht entfernen, was bei Anwendung von klein geschnittenem Natrium schwierig ist.

Die Alkalimerkaptide können auch noch auf anderem Wege gewonnen werden. Wie man die Alkalisulphydrate auf zweierlei Weise, entweder aus den Metallen selbst oder aus den Oxydhydraten und Schwefelwasserstoff herstellen kann, so setzt sich auch Natronhydrat oder Natriumalkoholat mit Merkaptan leicht in Natriummerkaptid und Wasser resp. Alkohol um. Man hat somit die drei völlig parallelen Reactionen:



Die Darstellung des Natriummerkaptids wird hier-

durch sehr einfach. Eine bestimmte Menge Natrium wird in absolutem Alkohol gelöst und die berechnete Menge Merkaptan entweder als Gas zugeleitet oder durch einen Tropftrichter zugesetzt, wobei unter starker Wärmeentwicklung (wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist, erhöht sich die Temperatur um etwa 20°) das Alkoholat mit dem Merkaptan sich in Natriummerkaptid und Alkohol umsetzt. Wenn das Alkoholat sehr concentrirt ist, so verursacht jeder Tropfen Merkaptan ein Zischen, wie wenn Wasser auf glühendes Eisen gegossen wird.

Wasser und Alkohol üben eine zersetzende Wirkung auf das Merkaptid aus. Zeise erwähnt, dass Natriummerkaptid mit Wasser erwärmt sich bald verändert, so dass ein lösliches Bleisalz darin einen weissen Niederschlag hervorruft, ohne zu sagen, was dabei gebildet wird.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur setzt sich das Merkaptid mit Wasser zum Theil in Natronhydrat und Merkaptan um, wiewohl die Lösung klar bleibt. Die wässrige Lösung des Natriummerkaptids hat davon einen starken Merkaptangeruch. Durch Verdünnung und Erwärmen wird die Reaction bedeutend unterstützt, so dass z. B. beim Destilliren einer nicht zu concentrirten Lösung binnen wenigen Stunden alles Merkaptan mit den Wasserdämpfen übergeht und reines Natronhydrat in der Lösung zurückbleibt.

Alkohol wirkt in ganz derselben Weise wie Wasser auf Natriummerkaptid, wiewohl natürlich viel schwächer. Löst man das Merkaptid in absolutem Alkohol und destillirt, so geht während mehrerer Stunden fortwährend Merkaptan mit dem Alkohol über, auch wenn man beständig Alkohol zuführt, wovon ich mich durch besondere Versuche überzeugte. Die Verhältnisse sind hier überhaupt ganz dieselben wie beim Erhitzen einer wässrigen Lösung der Alkalisulphydrate, welche, wie Schöne¹⁾ gezeigt hat, fortwährend Schwefelwasserstoff verliert, wenn auch von Anfang an die Lösung viel Oxydhydrat enthält. Es folgt

¹⁾ Pogg. Ann. 181, 394.

hieraus, dass die Reaction zwischen dem Alkoholat und Merkaptan nicht absolut vollständig ist; man muss daher, wenn man Natriummerkaptid in der Weise darstellt, dass man die alkoholische Lösung bis zur Trockne verdampft, nachher noch etwas Merkaptan zusetzen, um ein reines Präparat zu erhalten. Der grösste Theil des gebildeten Alkoholats setzt sich dann wieder in Merkaptid um, was sich durch eine geringe Wärmeentwicklung bemerkbar macht. Es ist oben angedeutet, dass auch Kalihydrat und Merkaptan sich mit einander umsetzen. Eine concentrirte wässrige Lösung von Kalihydrat löst grosse Mengen Merkaptan unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und sehr starker Contraction der Volumen auf, aber die Reaction ist hier noch weniger vollständig, weil das Wasser eine viel grössere zersetzende Einwirkung auf das Merkaptid ausübt als der Alkohol. Die Contraction lässt sich leicht zeigen dadurch, dass man in einem Röhrchen vorsichtig Merkaptan zu einer Lösung von Kalihydrat setzt, ohne dass sich die Flüssigkeiten mischen. Verschliesst man dann das Röhrchen mit dem Daumen und schüttelt um, so fühlt man, dass eine starke Luftverdünnung eingetreten ist.

Merkaptan und in noch viel höherem Grade die Alkalimerkaptide wirken sehr stark reducirend; sie führen höher oxydirte anorganische Verbindungen in niedriger oxydirte über. Von organischen Verbindungen habe ich bisher nur Nitrobenzol in dieser Beziehung untersucht, welches durch Natriummerkaptid sehr leicht zu Azobenzol reducirt wird. In welcher Weise aber das Merkaptid hierbei oxydirt wird, habe ich noch nicht untersucht, ich beabsichtige aber, diese Erscheinungen näher zu verfolgen.

Natriummerkaptid absorbirt auch aus der Luft begierig Sauerstoff, und zwar kann die Reaction in zweierlei Weise vor sich gehen. Wenn Feuchtigkeit oder Alkohol dabei zugegen sind, so entstehen Aethylbisulfid und Natronhydrat. Leitet man Luft oder noch besser Sauerstoff durch eine alkoholische Lösung des Natriummerkaptids, so findet die Absorption des Sauerstoffs ziemlich rasch

statt, und bei nachherigem Zusatz von Wasser bekommt man die berechnete Menge von beinahe reinem Aethylbisulfid. In gleicher Weise resultirt, wenn das Merkaptid in feuchter Luft zerfliesst, Bisulfid und kohlensaures Natron. — Dagegen geht durch trockne Luft die Oxydation in ganz anderer Richtung vor sich. Leitet man einen Strom von trockner und kohlensäurefreier Luft über festes Natriummerkaptid bei gewöhnlicher Temperatur, so wird, wenn auch langsam, Sauerstoff absorbirt, was sich durch eine zu Anfang der Operation eintretende geringe Wärmeentwicklung zu erkennen giebt. Die Oxydation wird beschleunigt, wenn man dabei das Merkaptid bis 100° oder 120° erhitzt. Lässt man aber die Temperatur noch höher steigen, so wird die Oxydation so heftig, dass die ganze Masse verkohlt. Die Oxydation ist zu Ende, wenn durch essigsäures Blei ein weisser und nicht ein gelber Niederschlag hervorgebracht wird. Löst man darauf die äusserlich nicht veränderte Masse in Wasser auf, so scheidet sich eine kleine Menge Aethylbisulfid aus. Dasselbe wurde durch Filtration entfernt, die Lösung mit Chlorbarium versetzt und von dem entstandenen geringen Niederschlag, welcher hauptsächlich schwefelsaurer Baryt war, abfiltrirt. Um das freie Alkali zu neutralisiren, wurde nun Kohlensäure hereingeleitet, dann die Masse zur Trockne verdampft und mit absolutem Alkohol ausgezogen. Die alkoholische Lösung enthielt ein neutral reagirendes, sehr zerfliessliches und undeutlich krystallisirendes Salz, welches, wie Analysen und namentlich Reactionen zeigten, äthylsulfinsaures Natron, $\text{Na} \cdot \text{O} \cdot \text{SO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, war.

- 1) 0,271 Grm. gaben 0,168 Grm. Na_2O , SO_3 .
- 2) 0,339 Grm. gaben 0,650 Grm. BaO , SO_3 .
- 3) 0,286 Grm. gaben 0,321 Grm. CO_2 und 0,125 Grm. H_2O .

	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
Na	23	19,92	20,07	—
O ₃	32	27,59	—	—
S	32	27,59	—	26,88
C ₂	24	20,69	—	—
H ₅	5	4,31	—	—
				19,62
				4,36

Ich habe zum Vergleich das äthylsulfinsaure Zinkoxyd genau nach Wischin's Methode durch Einleiten von schwelliger Säure in eine Lösung von Zinkäthyl in Aether dargestellt. Beide Salze gaben mit Brom ein Oel, welches sich nach der Analyse und seinem chemischen Verhalten als Aethylsulfonbromid erwies; mit Salpetersäure bildet sich theils Aethylsulfon, theils äthylsulfonsaures Salz. Die Identität der auf diesen verschiedenen Wegen hergestellten Säuren ist daher nicht zu bezweifeln. Merkwürdiger Weise geht die Oxydation mittelst freien Sauerstoffs nicht höher als zu Sulfverbindungen. Keine Spur von äthylsulfonsaurem Salz wurde gebildet. Es erinnert dies an das Verhalten des Schwefels selbst bei der Oxydation.¹⁾

¹⁾ Ich muss hier eine Notiz von Erlenmeyer und Liconko (Zeitschrift für Chemie 1862, S. 134) berichtigen. Dieselben hatten durch Einwirkung von Natriummercaptid auf Monochloressigsäther in zugeschmolzenen Röhren bei 100° ein Oel erhalten, das sich bei der Destillation zersetzte, aber im Kohlensäurestrom ziemlich constant bei 100° überging. Analysen des übergegangenen Oels stimmten mit der Formel des Aethylsulfacet säureäthers, $C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_2H_5$, überein. Abgesehen von dem niedrigen Siedepunkt, der wohl als Druckfehler anzusehen ist, weichen die von Blomatrand und mir erhaltenen Resultate (Lunds Universitets årskrift Band 10) bedeutend von diesen Angaben ab. Ich habe l. c. gezeigt, dass wenn der Chloressigsäther nicht mit Alkohol oder Aether verdünnt wird, das Natriummercaptid so gewaltsam auf denselben einwirkt, dass fast Alles verkohlt, bei Verdünnung aber der Aethylsulfacet säureäther als ein bei 188° ganz constant siedendes Oel resultirt, dessen Natur durch zahlreiche Derivate und Oxydationsprodukte festgestellt wurde. Man könnte nun annehmen, dass hier isomere Verbindungen vorlägen; dem ist aber nicht so, wie einfach aus Folgendem hervorgeht. Wenn Natriummercaptid längere Zeit, z. B. in Präparatensammlungen, in einem nicht absolut dicht schliessenden Gefäss aufbewahrt wird, so wird es langsam zu äthylsulfinsaurem Natron oxydirt, wovon ich mich bei mehreren Präparaten überzeugte. Dieselben enthielten keine Spur von Natriummercaptid mehr. Nun reagirt aber äthylsulfinsaures Natron auf Chloressigsäureäther beim Erwärmen im Sinne folgender Gleichung: $Na \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_2H_5 + C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Cl = NaCl + C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$. Es resultirt durch Umlagerung äthylsulfonessigsäures Aethyl, ein Oel, das nicht ohne Zersetzung überdestillirt werden kann. Diese Verbindung giebt Salze, die völlig identisch sind mit den aus Sulfacet säureverbindungen durch Oxydation erhaltenen. Es unterliegt somit wohl

Die Einwirkung von Schwefelphosphor und Schwefelkohlenstoff ist von Carius u. A. untersucht. Chancel hat durch Einwirkung von Kohlensäure die Verbindung $C_2H_5 \cdot O$ $\begin{matrix} Na \cdot S \\ Na \cdot O \end{matrix}$ CO dargestellt, was meiner Meinung nach einer Bestätigung bedarf. Da es sich überall zeigte, dass das Radikal C_2H_5 und Schwefel einander sehr stark binden, so sollte man vielmehr eine Verbindung von der Constitution $C_2H_5 \cdot S$ $\begin{matrix} Na \cdot O \\ Na \cdot O \end{matrix}$ CO erwarten

Natriummerkaptid kann in indifferentem Gasstrom ohne Zersetzung bis 200° erhitzt werden. Bei höheren Temperaturen zerfällt es in Schwefelnatrium und Einfachschwefeläthyl. Es löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol und krystallisirt erst bei Abkühlung aus einer stark concentrirten alkoholischen Lösung, dann aber sehr undeutlich, wie es scheint, in Nadeln. Mit Alkohol oder Alkoholat geht es keine krystallisirten Verbindungen ein.

Zoise¹⁾ führt an, dass verdünnte Salz- und Schwefelsäure stark und unter Aufbrausen auf Natriummerkaptid einwirken, dass die Lösung aber klar bleibt, ohne Merkaptan abzusetzen. Er schliesst daraus, dass das Merkaptan hierbei zersetzt wird. Dies ist nur insofern richtig, als beim Uebergiessen von festem Natriummerkaptid mit den oben genannten Säuren eine so bedeutende Wärmeentwicklung eintritt, dass alles Merkaptan fortgeht. Hat man aber das Merkaptid vorher in Wasser gelöst, so scheidet sich die berechnete Menge Merkaptan auf der Flüssigkeit ab. Diese Methode ist zur Herstellung von absolut reinem Merkaptan sehr geeignet. Die alkoholische Lösung des Natriummerkaptids wird zur Trockne verdampft, Wasser zugesetzt und die Lösung entweder durch Filtration oder Schütteln mit Benzol oder anderen Kohlenwasserstoffen vom Schwefeläthyl befreit. Beim Zusatz von

keinem Zweifel, dass E. und L. ein von der Luft oxydirtes Natriummerkaptid benutzt haben und dass die gut stimmenden Analysen auf irgend welche Verunreinigungen ihrer Substanz zurückzuführen sind.

¹⁾ Berzelius, Lehrbuch d. Chemie 5, 750.

verdünnter Schwefelsäure bekommt man dann völlig reines Merkaptan wieder mit ganz constantem Siedepunkt.

Gegen Lösungen von Salzen der alkalischen Erden, der Erden und von Chromoxyd verhalten sich Merkaptan und Natriummerkaptid ganz so wie der Schwefelwasserstoff und die Alkalisulfhydrate. Die Mangansalze schliessen sich den Chrom- und Aluminiumverbindungen an; Natriummerkaptid bringt in Lösungen von Manganoxydsalzen unter Merkaptanentwicklung einen Niederschlag von Oxydulhydrat hervor. Es ist demnach anzunehmen, dass die Merkaptide dieser letzteren Metalle schon bei gewöhnlicher Temperatur von Wasser vollständig zersetzt werden. Die Uransalze verhalten sich wie die Mangansalze.

Thalliummerkaptid, $\text{Tl.S.C}_2\text{H}_5$. Unter allen Merkaptiden steht dieses den der Alkalien am nächsten; es löst sich nämlich zum Theil in Wasser mit alkalischer Reaction und namentlich wird sogar metallisches Thallium von Merkaptan an der Oberfläche angegriffen. In Salzen des Thalliums mit stärkeren Säuren bringt Merkaptan keinen Niederschlag hervor; wenn aber eine Lösung von kohlensaurem Thalliumoxydul mit Merkaptan umgeschüttelt wird, so bekommt man das Merkaptid als einen gelben, käsigen Niederschlag. Die Verbindung wird unter Merkaptanentwicklung von Säuren leicht zersetzt. Sie wird in der Luft bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schneller beim Erhitzen oxydirt, ist aber in indifferentem Gasstrom sehr beständig.

1) 0,305 Grm. gaben 0,275 Grm. TlCl .

2) 0,320 Grm. gaben 0,274 Grm. BaO, SO_4 .

			I.	II.
Tl	204	76,98	76,72	—
S	32	12,07	—	11,76
C_2H_5	29	10,95	—	—
		265	100,00	

Eisenmerkaptid, $\text{Fe.S}_2.(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Eisenoxydsalze werden von Merkaptan leicht und vollständig zu Oxydulsalzen reducirt. Wird eine Eisenchloridlösung mit Mer-

kaptan versetzt, so verschwindet die gelbe Farbe und Rhodankalium bringt nun nur eine äusserst schwache Färbung hervor. Versetzt man eine alkoholische Eisenchloridlösung erst mit überschüssigem Merkaptan und dann mit Ammoniak, so geseht das Ganze durch das gebildete Eisenmerkaptid zu einer schleimigen Masse von intensiv schwarzer Farbe, die beim Trocknen auf Biscuit sehr zusammenschrumpft, ganz wie Eisenoxydhydrat. Da es schwierig rein zu erhalten ist, so habe ich es nicht analysirt, jedoch zeigen die Reactionen, dass ihm die oben genannte Zusammensetzung zukommt. Wird es mit Wasser auf dem Wasserbade erhitzt, so zersetzt es sich in Merkaptan, welches verdampft, und weisses Eisenoxydulhydrat. Auch die Alkalihydrate zersetzen die Verbindung in derselben Weise, woraus sich erklärt, dass Natriummerkaptid in Lösungen von Eisenoxydulsalzen nicht einen schwarzen, sondern einen grauen Niederschlag hervorbringt. Gegen Säuren und beim Erhitzen an der Luft verhält sie sich wie die vorige Verbindung, wird aber, schon weit unter 100°, zersetzt.

Nickelmerkaptid, $\text{Ni.S}_2.(C_2H_5)_2$. Reine Nickelsalze werden von Merkaptan selbst gefällt. Die Verbindung wird daher in derselben Weise wie die vorige erhalten; indem man eine ammoniakalische Lösung von Nickelchlorür mit Merkaptan versetzt. Die ganze Masse geseht dann von der sich ausscheidenden voluminösen, nach dem Trocknen schön chocoladebraunen Verbindung von obiger Zusammensetzung. In ihrem Verhalten zu Säuren und beim Erhitzen gleicht sie den vorherigen Verbindungen, wird aber nicht von warmem Wasser zersetzt.

0,530 Grm. im Kohlensäurestrom getrocknet gaben 0,518 Grm. CO_2 und 0,266 Grm. H_2O .

Ni S ₂	128	67,96	—
C ₄	48	26,52	26,40
H ₁₀	10	5,52	5,58
	181	100,00	

Kobaltmerkaptid, $\text{Co.S}_2.(C_2H_5)_2$. Von den Metallen der Eisengruppe ist Kobalt das einzige, welches,

allerdings nur als essigsäures Salz, in neutraler Lösung von Merkaptan selbst zum Theil gefällt wird. Wird eine Lösung von essigsäurem Kobaltoxydul mit Merkaptan umgeschüttelt, so entsteht diese Verbindung als ein schleimiger Niederschlag. Sie gleicht in ihren Eigenschaften der Nickelverbindung, wird aber schwieriger von Säuren zersetzt. Besonders zeichnet sie sich vor allen anderen Merkaptiden dadurch aus, dass sie selbst von rauchender Salpetersäure schwierig oxydirt wird.

0,421 Grm. im Kohlensäurestrom getrocknet gaben 0,407 Grm. CO_2 und 0,216 Grm. H_2O .

Co S_2	128	67,86	—
C_4	48	26,52	26,86
H_{10}	10	5,52	5,70
	181	100,00	

Zinkmerkaptid, $\text{Zn.S}_2.(C_2H_5)_2$. Zink- und Cadmiumsalze verhalten sich gegen Merkaptan ganz so wie die Kobaltverbindungen. Die Metalle werden nur in Verbindung mit schwächeren Säuren gefällt, dann aber leicht und vollständig. In ihrem übrigen Verhalten gleichen sie den nächstfolgenden Verbindungen. Sie werden namentlich nicht von Säuren zersetzt, nicht einmal beim Erhitzen, sondern nur gelöst, und scheiden sich daher bei der nachherigen Neutralisation der Säuren unverändert wieder aus. Auch beim Erhitzen an der Luft werden sie lange nicht so leicht unter Bildung von Bisulfid oxydirt wie die vorigen; erst bei 170° — 180° fangen sie an sich zu oxydiren. Beim Erhitzen im indifferenten Gasstrom wird, wie bei den meisten Merkaptiden, Schwefelmetall und Einfach-Schwefeläthyl gebildet. Zinkmerkaptid stellt man am besten durch Umschütteln einer Lösung von essigsäurem Zinkoxyd mit Merkaptan; es entsteht dann ein weisser amorpher oder undeutlich krystallinischer Niederschlag. Die Verbindung löst sich auch in Ammoniak, scheidet sich aber beim Neutralisiren mit Säuren unverändert wieder aus.

1) 0,268 Grm. gaben 0,118 Grm. Zinkoxyd.

2) 0,221 Grm. gaben 0,196 Grm. CO_2 und 0,116 Grm. H_2O .

			I.	II.
Zn	65,1	34,8	35,8	—
S ₂	64,0	34,3	—	—
C ₄	48,0	25,6	—	24,1
H ₁₀	10,0	5,4	—	5,9
	187,1	100,0		

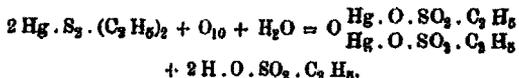
Cadmiummerkaptid, Cd.S₂.(C₂H₅)₂. Diese Verbindung gleicht in Aussehen und übrigen Eigenschaften vollständig der vorhergehenden.

0,591 Grm. gaben 0,322 Grm. CdO.

Cd berechnet 47,8, gefunden 48,2.

Quecksilbermerkaptid. Zeise giebt an, dass Merkaptan in einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul einen grauschwarzen Niederschlag hervorbringt. Derselbe ist aber nur ein Gemenge aus Quecksilber und der gewöhnlichen Verbindung. Diese stellt man meist dar durch Zusammenbringen von Quecksilberoxyd und Merkaptan, eine Methode, welche, abgesehen von der Darstellung selbst, die Unannehmlichkeit besitzt, dass das Merkaptid nur schwierig von Oxyd und Quecksilber zu befreien ist. Folgende Methode ist sehr einfach und zur Darstellung eines reinen Produkts sehr geeignet. Eine Lösung von Quecksilbercyanid wird mit Merkaptan umgeschüttelt, das Merkaptid scheidet sich dann als eine weisse, verfilzte Masse von langen, äusserst feinen und biegsamen Nadeln aus. Wird das Ganze erhitzt, so bekommt man als Bodensatz das Merkaptid in der Form eines völlig farb- und geruchlosen Oels. Zeise erwähnt, dass Quecksilbermerkaptid nach Behandlung mit concentrirter Salpetersäure beim Verdünnen mit Wasser einen öartigen Körper absetze. Ich kann dies nicht bestätigen. Wahrscheinlich war das Merkaptid, welches er bei seinem Versuch verwendete, entweder mit Merkaptan oder mit Schwefeläthyl verunreinigt, denn diese Verbindungen werden bekanntlich durch Oxydation mit Salpetersäure in ölförmige Körper verwandelt. Salpetersäure wirkt auf Quecksilbermerkaptid ganz so wie auf alle anderen Merkaptide; es wird äthylsulfonsaures Salz gebildet. Bei dieser Ver-

bindung entsteht jedoch immer erst basisch äthylsulfonsaures Quecksilberoxyd, welches nachher langsam durch Säuren in das neutrale Salz übergeht. Wenn die Verbindung daher mit Salpetersäure erwärmt wird, so bläht sich in dem Augenblicke, wo das Schmelzen stattfindet, die ganze Masse auf unter heftiger Entwicklung von rothen Dämpfen. Die Reaction verläuft nach der Formel:



6,012 Grm. Merkaptid wurden in oben genannter Weise mit Salpetersäure behandelt. Das gebildete Salz wog 5,982 Grm. (berechnet 5,920 Grm.). Das Filtrat gab nach dem Eindampfen die Aethylsulfonsäure als ölige Flüssigkeit von 2,235 Grm. Gewicht (berechn. 2,059).

Die Reaction verläuft also genau quantitativ nach vorstehender Gleichung. Das Salz ist glänzend weiss und völlig amorph. Es ist unschmelzbar und in Wasser ganz unlöslich, wird aber von erhitzter Chlorwasserstoffsäure und rauchender Salpetersäure leicht gelöst.

- 1) 0,667 Grm. gaben 0,202 Grm. CO_2 und 0,097 Grm. H_2O .
- 2) 1,004 Grm. gaben 0,732 Grm. HgS .
- 3) 0,328 Grm. gaben 0,245 Grm. BaO , SO_3 .

			I.	II.	III.
Hg_2	400	69,1	—	62,8	—
O_7	112	17,6	—	—	—
S_2	64	10,1	—	—	10,3
C_4	48	7,6	8,4	—	—
H_{10}	10	1,6	1,6	—	—
	684	100,0			

Merkaptide der Platinmetalle. Wie vorerwähnt hat Zeise die Merkaptide der Metalle, die zum Schwefel die grösste Verwandtschaft haben, untersucht. Von den edlen Metallen will ich hier noch das Verhalten des Merkaptans zu den seltenen Platinmetallen mit einigen Worten erwähnen. Im Einklang mit der Natur dieser Elemente ergibt sich, dass Merkaptan nur auf Verbindungen der drei Elemente Platin, Palladium und Rhodium im eigentlichen Sinne reagirt, und zwar wird Palladium in seinen

Verbindungen, ähnlich wie Platin, sogleich vollständig niedergeschlagen. Das Palladiummerkaptid ist ein schönes gelbes Pulver, welches in Beständigkeit der Platinverbindung gleichkommt. Erst bei beginnender Glühhitze wird es zersetzt und beim Entglimmen steigt die Temperatur so hoch, dass das Palladium zu grossen Kugeln schmilzt. Die Analyse ergab 50,1% Pd, berechnet 46,1%, ein Zeichen, dass das Palladium platinhaltig war, was eine nähere Untersuchung bestätigte.

Auf die schön gefärbten Rhodiumsesquioxydverbindungen (ich habe das Rhodiumsesquichlorid-Chlornatrium angewendet) wirkt Merkaptan erst entfärbend oder macht die Lösung schwach gelb, später fällt langsam alles Rhodium als gelber Niederschlag aus, welcher wahrscheinlich die dem Oxyd entsprechende Zusammensetzung $Rh_2.S_3$. $(C_2H_5)_6$ hat. Ich besass allerdings gar zu wenig Substanz, um die Verbindung völlig rein zu bekommen.

0,085 Grm. gaben 0,029 Grm. Rh, somit 35,3% Rh gefunden, 33,2% Rh berechnet.

Auf die niederen Oxydationsstufen der Metalle Iridium, Ruthenium und Osmium wirkt das Merkaptan gar nicht, auf die höheren nur reducirend.

Schliesslich mache ich noch darauf aufmerksam, dass Merkaptan für die Reindarstellung der Platinmetalle von grossem Nutzen sein kann, namentlich um Platin absolut frei von Iridium zu bekommen und kleine Mengen Platin von den Osmium-Iridiummetallen zu trennen.

Zinnmerkaptid, $Sn.S_3.(C_2H_5)_4$. Es existiren wahrscheinlich zwei Merkaptide des Zinns, den zwei Oxydationsstufen entsprechend.

Zinnchlorür wird von Merkaptan weder gelöst, noch findet überhaupt Reaction statt; aber wenn eine Lösung von essigsauerm Zinnoxidul mit Merkaptan umgeschüttelt wird, so entsteht ein citrongelber Niederschlag, welcher jedoch bald in Folge der Oxydation eine weisse Farbe annimmt. Natriummerkaptid verhält sich zu einer alkoholischen Zinnchlorürlösung ebenso.

Die dem Oxyd entsprechende Verbindung ist dagegen sehr charakteristisch; sie wird am besten erhalten, wenn zu wasser- und chlorfreiem Zinnchlorid, welches in Schwefelkohlenstoff gelöst ist, ein Ueberschuss von gleichfalls mit Schwefelkohlenstoff verdünntem Merkaptan zugesetzt wird. Unter starker Wärme- und Chlorwasserstoffgasentwicklung wird diese Verbindung gebildet, und sie bleibt als ein wasserklares, dickes Oel zurück, wenn das Verdünnungsmittel abdestillirt wird. Wasser zersetzt die Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur nicht, beim Erhitzen geht aber alles Zinn in Oxyd über. Bei der Destillation wird es wie die Merkaptide der edlen Metalle in Zinn und Aethylbisulfid zersetzt. Im luftverdünnten Raum aber geht die Verbindung eigenthümlicherweise zum grössten Theil unzersetzt über. Sie wird nicht einmal bei -40° fest.

- 1) 0,576 Grm. gaben 0,541 Grm. CO_2 und 0,294 Grm. H_2O .
- 2) 0,814 Grm. gaben 0,819 Grm. SnO_2 .
- 3) 0,211 Grm. gaben 0,566 Grm. BaO , SO_3 .

			I.	II.	III.
Sn	116	32,6	—	30,8	—
S ₄	128	35,8	—	—	36,1
C ₂	96	28,5	25,8	—	—
H ₂₀	20	5,6	5,4	—	—
	362	100,0			

Schüttelt man eine wässrige Lösung von Zinnchlorid mit Merkaptan, so setzt sich am Boden ein farbloses Oel ab, welches reines Zinnmerkaptid ist. Diese Reaction wirft ein Licht auf die noch nicht völlig klargelegte Constitution einer Zinnchloridlösung. Es geht daraus hervor, dass Zinn sich als wirkliches Chlorid in Lösung befinden muss. Nun aber werden höchstens 20 % des gelösten Zinns in Zinnmerkaptid umgesetzt, woraus sich folgern lässt, dass die übrige Menge als sogenanntes salzsaures Zinnoxyd in der Lösung anwesend ist. Mit je mehr Wasser das Zinnchlorid verdünnt ist, desto weniger Zinnmerkaptid wird gebildet. Man hätte hiernach ein Mittel, die Zersetzung des Chlorids durch Wasser chemisch zu

verfolgen; allein die Schwierigkeiten der quantitativen Bestimmungen machen genaue Resultate fast unmöglich. Jedenfalls ist durch viele Versuche festgestellt, dass, je mehr Wasser zugesetzt wird, desto weniger Zinnmerkaptid gebildet wird.

Wismuthmerkaptid, $\text{Bi. S}_2. (\text{C}_2 \text{H}_5)_2$, gehört zu den am meisten charakteristischen Merkaptiden. Wismuthsalze sind fast eben so empfindlich gegen Merkaptan wie Bleisalze gegen Schwefelwasserstoff. Wenn eine Lösung von Wismuthnitrat mit Merkaptan versetzt wird, so krystallisirt das Merkaptid in Krystallaggregaten von langen, feinen und biegsamen Nadeln von schön gelber Farbe aus. Diese Verbindung gleicht in vielen Stücken der Quecksilberverbindung; sie löst sich ziemlich leicht in Alkohol, schwerer in Aether und scheidet sich beim Krystallisiren in Nadeln aus demselben aus. Sie schmilzt schon bei 79° , fängt beim Erhitzen in der Luft bald an sich zu oxydiren, in indifferentem Gasstrom ist sie dagegen sehr beständig und geht bei der Zersetzung in die Schwefelverbindungen des Metalls und Aethyls über.

0,227 Grm. gaben 0,147 Grm. CO_2 , 0,080 Grm. H_2O und 0,187 Grm. Wismuthoxyd.

Bi	208	58,2	54,1
S_2	96	24,6	—
C_4	72	18,4	17,6
H_{16}	15	3,8	4,0
	391	100,0	

Arsenmerkaptide. Die Verbindungen der Elemente: Arsen, Antimon und Phosphor mit Merkaptan zeichnen sich durch ihre leichte Oxydirbarkeit an der Luft aus, wobei die entsprechenden Oxyde und Aethylbisulfid gebildet werden. Arsenchlorid wirkt ziemlich kräftig auf Merkaptan ein, aber selbst beim Erhitzen bis 100° geht die Reaction doch nicht weiter, als zur Bildung des Körpers $\text{As} \left(\begin{smallmatrix} \text{S} \cdot \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \right)_2$. Das vollständige Merkaptid wird am besten in folgender Weise dargestellt. Chlorarsen wird in

Aether gelöst und diese Lösung vorsichtig mit Natriummerkaptid versetzt, jedoch so, dass immer das Chlorid vorwaltet. Um diesen Ueberschuss von Chlorid zu beseitigen, wird trocknes Ammoniak hineingeleitet. Nach dem Filtriren und Abdestillation des Aethers ist das zurückbleibende Produkt völlig chlorfrei. Beide Verbindungen sind widrig riechende Oele, die nicht ohne Zersetzung destillirt werden können. Die erste wird bei Destillation in metallisches Arsen, Chlorarsen und Aethylbisulfid, die zweite sehr leicht in metallisches Arsen und Bisulfid zersetzt. Das vollständige Merkaptid giebt, mit Schwefel bis 150° erhitzt, Schwefelarsen und Aethylbisulfid. Die beiden Verbindungen verhalten sich gegen Luft und Wasser gerade entgegengesetzt. Die erstere wird von Wasser wie das Chlorid selbst zersetzt in arsenige Säure und Chlorwasserstoffsäure neben Merkaptan, von der Luft dagegen nicht oder wenigstens sehr langsam oxydirt; die letztere wird von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur sehr wenig zersetzt, aber an der Luft wird sie sofort trübe von ausgeschiedener arseniger Säure, welche sich bei langsamem Zutritt der Luft in schönen Krystallen absetzt. Ich habe sie deswegen nicht analysirt. Die erste Verbindung gab folgende Resultate:

- 1) 1,960 Grm. gaben 1,064 Grm. As_2S_3 .
- 2) 0,985 Grm. gaben 0,628 Grm. $AgCl$.

As	32,2	33,0
Cl	15,8	16,1

Antimontrichlorid und Merkaptan mit einander in Berührung gebracht, entwickeln keine Salzsäure, nicht einmal beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren bis 100° , aber Merkaptan löst Antimonchlorid leicht unter bemerkbarer Wärmeentwicklung, und beim Verdunsten des überschüssigen Merkaptans auf dem Wasserbade bleibt ein farbloses Oel zurück, eine Verbindung des Chlorids mit Merkaptan, $SbCl_3 + C_2H_5$. S. H. Von Wasser wird der Körper ganz wie das Chlorid zersetzt, unter Freiwerden des Merkaptans; von Luft wird er nicht oxydirt.

- 1) 1,007 Grm. gaben 0,550 Grm. Sb_2O_3 .
 2) 0,519 Grm. gaben 0,289 Grm. Sb_2S_3 .
 3) 0,808 Grm. gaben 0,102 Grm. CO_2 und 0,076 Grm. H_2O .

	I.	II.	III.
Sb	122,0	42,0	48,2
Cl_3	106,5	86,6	—
S	82,0	11,0	—
C_2	24,0	8,3	—
H_6	6,0	2,1	—
	290,5	100,0	9,0
			2,7

Diese Verbindung wird auch bei hohen Kältegraden nicht fest. Bei der Destillation beginnen bei 140° Merkaptan und Salzsäure sich zu entwickeln. Später gehen Antimonchlorid und Aethylbisulfid über. In der Retorte bleibt metallisches Antimon zurück.

Phosphortrichlorid und Merkaptan wirken bei Abkühlung auch nicht auf einander. Beim Erwärmen werden die Chloratome successive gegen die Gruppe $S.C_2H_5$ ausgetauscht; vollständig gelingt dies aber erst beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 100° . Wichelhaus hat die Verbindungen erwähnt, in welchen ein und zwei Chloratome gegen $S.C_2H_5$ substituirt sind. Zu Luft und Wasser verhalten sie sich wie die Arsenverbindungen. Das vollständige Merkaptid absorhirt mit grosser Begierde Sauerstoff aus der Luft und zwar unter Bildung von phosphoriger Säure und Aethylbisulfid. Bei freiem Zutritt von Luft tritt auf diese Weise bald vollständige Oxydation ein. Uebrigens ist diese Verbindung ein farbloses, übel riechendes Oel, welches bei der Destillation in Phosphor und Aethylbisulfid zerfällt. Bei gewöhnlicher Temperatur wird es nur langsam von Wasser zersetzt.

Kohlenmerkaptide. In der Reihe der Fettkörper werden im Allgemeinen durch Einwirkung der Alkalimerkaptide die Haloide, welche Stellung sie auch einnehmen, unter starker Wärmeentwicklung durch die Gruppe $S.C_2H_5$ substituirt. So setzen sich z. B. die Haloidverbindungen der fetten Alkohol- und Säureradikale sehr leicht mit den

Alkalimerkaptiden um. Auch in Säuren, wie z. B. Monochloressigsäure, wird Chlor in derselben Weise sehr leicht ausgetauscht. Die Substitution scheint auffallend leichter durch Schwefel- als durch Sauerstoffverbindungen stattzufinden, und die Reaction verläuft immer sehr glatt ohne Bildung von Nebenprodukten; die bei Sauerstoffverbindungen sehr oft eintretenden Oxydationserscheinungen fallen hier ganz weg. Allgemein gilt für die Substitution von Haloiden durch die Gruppe $S \cdot C_2 H_5$ die Regel, dass je mehr Kohlenstoffatome in einem Molekül vorhanden sind, oder je dichter (mit mehreren Verwandtschaftseinheiten) die Kohlenstoffatome einander binden, desto weniger Wärme sich entwickelt, und desto schwieriger in Folge dessen die Reaction von statten geht. So reagirt z. B. Natriummerkaptid viel kräftiger auf Methyl- oder Aethyljodid als auf Amylchlorid, kräftiger auf CCl_4 als auf $C_3 Cl_6$. Bei der Verbindung $C_3 Cl_6$ muss sogar erhitzt werden. Bei den aromatischen Verbindungen geht entweder die Substitution gar nicht oder sehr schwierig vor sich. Brombenzol wird nicht einmal bei 160° von Natriummerkaptid angegriffen. Ich lasse hier die Beschreibungen der eigentlichen Kohlenmerkaptide folgen.

Kohlentetramerkaptid, $C \cdot S_4 \cdot (C_2 H_5)_4$. Diese wie die übrigen Verbindungen dieser Art werden am besten dadurch erhalten, dass eine bestimmte Menge metallischen Natriums in absoluten Alkohol aufgelöst wird, und nachher die berechneten Mengen erst von Merkaptan und darauf von CCl_4 , gleichfalls in Alkohol gelöst, zugesetzt werden. Nach einigen Augenblicken scheidet sich das gebildete Kochsalz aus und das Ganze geräth durch die bei der Reaction frei werdende Wärme in lebhaftes Sieden. Zugleich färbt sich die Masse braun, wahrscheinlich in Folge einer partiellen Oxydation durch kleine Mengen beigemengten Natronhydrats und Alkoholats. Nach Verdunsten des grössten Theils des Alkohols wird mit Wasser gefällt und das ausgeschiedene Oel mit Wasserdämpfen überdestillirt unter Beseitigung des ersten und letzten Theils des Destillats. Auf diese Weise erhält man das

Merkaptid als ein lichtgelbes, eigenthümlich überriechendes Oel von 1,01 spec. Gewicht, das nicht einmal bei hohen Kältegraden fest wird. Es kann weder bei gewöhnlichem noch bei vermindertem Luftdruck ohne Zersetzung destillirt werden. Das Hauptprodukt des Destillats besteht aus Aethylbisulfid. Von rauchender Salpetersäure wird es unter Feuererscheinung oxydirt, wobei sich Kohlensäure und Aethylsulfonsäure bilden.

0,271 Grm. gaben 0,419 Grm. CO₂ und 0,201 Grm. H₂O.

C ₉	108	42,18	42,14
S ₄	128	50,00	—
H ₂₀	20	7,82	8,22
	<hr/>		
	256	100,00	

Dikohlenhexamerktid, C₂ · S₆ · (C₂ H₅)₆. Aus Hexachlorkohlenstoff in derselben Weise wie die vorige dargestellt, bildet diese Verbindung ein beinahe farbloses übel riechendes Oel, schwerer als Wasser, welches erst bei hohen Kältegraden anfängt fest zu werden. Die Umsetzung findet vollständig ohne Erwärmen statt. Sie verhält sich zu Salpetersäure wie die vorige Verbindung.

0,221 Grm. gaben 0,351 Grm. CO₂ und 0,160 Grm. H₂O.

C ₁₄	168	43,08	43,80
H ₃₀	30	7,69	8,14
S ₆	192	49,23	—
	<hr/>		
	390	100,00	

Dikohlentetramerktid, C₂ · S₄ · (C₂ H₅)₄. Ich habe schon erwähnt, dass Natriummerktid weniger energisch auf diesen Chlorkohlenstoff einwirkt, doch ist die Reaction beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren bis 100° vollständig. Aus dem resultirenden schwach gelb gefärbten Oel krystallisirt das Merkaptid allmählich in wasserklaren sehr schönen Rhomboëdern, dem Kalkspath gleichend. Aus Aether umkrystallisirt, zeigen die Krystalle schöne Zwillingszeichnungen. Schmelzpunkt 54°. Die Verbindung hat nur sehr schwachen Geruch. Das Verhalten zu Salpetersäure ist dasselbe, wie bei den vorigen Verbindungen. Da der angewandte Chlorkohlen-

stoff nicht völlig rein war, so bestand die ölförmige Substanz wahrscheinlich aus Umsetzungsprodukten von chlorärmeren Kohlenwasserstoffen.

- 1) 0,288 Grm. gaben 0,465 Grm. CO_2 und 0,205 Grm. H_2O .
 2) 0,310 Grm. gaben 1,090 Grm. BaO , SO_3 .

C_{10}	120	44,78	44,78
H_{20}	20	7,46	8,00
S_4	128	47,76	48,29
	288	100,00	

Schwefelmercaptide oder Aethylpolysulfide. Bekanntlich hat man durch Destillation von Alkalipolysulfiden mit ätherschwefelsauren Salzen die Aethyltri- und Pentasulfide dargestellt. Ich will hier die Darstellung und Eigenschaften des Aethyltetrasulfids beschreiben und zuletzt einige Bemerkungen über das Pentasulfid und die Polysulfide im Allgemeinen daran knüpfen.

Aethyltetrasulfid. Diese Verbindung wird unter lebhafter Salzsäure- und Wärmeentwicklung gebildet, wenn reines S_2Cl_2 und überschüssiges Mercaptan, beide in Schwefelkohlenstoff gelöst, vorsichtig gemischt werden. Zuletzt erhitzt man am aufgerichteten Kühler und destillirt nachher den Schwefelkohlenstoff und das überschüssige Mercaptan ab. Die Reaction findet nach der Formel $2\text{C}_2\text{H}_5\text{S}\cdot\text{H} + \text{S}_2\text{Cl}_2 = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_4 + 2\text{HCl}$ statt. Das Tetrasulfid ist ein lichtgelbes Oel, schwerer als Wasser und von höchst widrigem und lange anhaftendem Geruch. Die Verbindung ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und auch in Aether, aber nur in geringem Grade in Alkohol. Salpetersaures Silberoxyd wirkt wenig, Blei- und Kupfersalze wirken nicht darauf ein. Einige Metalle werden beim Erhitzen mit demselben geschwefelt. Silber und Quecksilber werden bei gewöhnlicher Temperatur langsam davon geschwärzt. Beim Erhitzen mit fein zertheiltem Kupfer wird dieses unter kleinen Explosionen geschwefelt. Rauchende Salpetersäure wirkt auch energisch ein, wobei Aethylsulfonsäure und freier Schwefel gebildet werden. Mit Cyankaliumlösung erhitzt bildet sich Rhodankalium. Mit kau-

stischem Kali gekocht, färbt sich die Lösung erst dunkel und zuletzt schwarz, wobei sich unterschwefligsaures Kali bildet, welches, wenn die Lösung eine alkoholische war, sich in schonen Krystallen absetzt. Ausserdem bilden sich dabei Kaliumpolysulfid und ein widrig riechendes, dunkel gefärbtes Oel, der Hauptsache nach wahrscheinlich aus Aethylbisulfid bestehend. Die Verbindung zerfällt wie die meisten Mercaptide bei der Destillation in Bisulfid und Schwefel. Beim Destilliren mit Wasserdämpfen wird ein grosser Theil in Trisulfid und Schwefel zersetzt. Es folgt dies daraus, weil das mit den Wasserdämpfen überdestillirte Oel, welches weniger Schwefel enthielt als dem Tetrasulfid zukommt, doch ganz dieselben Reactionen wie das undestillirte Tetrasulfid zeigte. Morin ¹⁾ hat nachgewiesen, was ich auch durch eigene Versuche bestätigt gefunden habe, dass Aethylbisulfid mit essigsaurem Blei einen gelben, mit Sublimat einen weissen Niederschlag giebt. Diese Reactionen treten nun aber nicht bei dem mit Wasserdämpfen überdestillirten Oel ein. Das Oel enthält also keine Spur von Bisulfid. Der niedrigere Schwefelgehalt kann somit nur von Trisulfid herrühren. Durch diese Reactionen wird natürlicherweise auch die Annahme, dass das Tetrasulfid ein Gemenge von Bi- oder Trisulfid mit Schwefel sein könne, zurückgewiesen.

1) 0,851 Grm. undestillirten Tetrasulfids gaben 1,771 Grm. BaO, SO₃.

2) 0,204 Grm, auch nicht destillirt, gaben 1,084 Grm. BaO, SO₃.

3) 0,281 Grm. mit Wasserdämpfen überdestillirt gaben 1,072 Grm. BaO, SO₃.

			I.	II.	III.
S ₄	128	68,8	69,3	69,6	68,7
C ₄ H ₁₀	58	31,2	—	—	—
	186	100,0			

Der letzte Procentgehalt 68,7, verglichen mit dem für Aethyltrisulfid berechneten 62,3, zeigt, dass bei Destillation mit Wasserdämpfen der grösste Theil von Aethyltetrasulfid zersetzt wird.

¹⁾ Pogg. Ann. 48, 488.

Wenn Aethyltetrasulfid und Schwefel in zugeschmolzenen Röhren bis 150° erhitzt werden, so löst sich der Schwefel darin auf. Durch Behandeln mit Aether wurde dann der grösste Theil des ungelösten Schwefels entfernt. Lässt man nun das Oel längere Zeit in dünnen Schichten mit etwas Wasser stehen, so krystallisirt Schwefel in schönen Krystallen heraus. Eine Schwefelbestimmung zeigte auf $2\text{C}_2\text{H}_5$, 6 At. S (77,4% S erhalten, für Hexasulfid berechnet 76,8%). Ein anderer Versuch gab 76,1% S (für Pentasulfid berechnet 73,4% S). Es ist natürlich schwer festzustellen, ob das fünfte Schwefelatom nur gelöst oder wirklich chemisch gebunden ist. Diese Versuche zeigen aber, dass mit der chemischen Bindung von fünf Schwefelatomen das Maximum erreicht ist. Das Pentasulfid, in obengenannter Weise erhalten, gleicht in Allem dem Tetrasulfid, aber ist noch unlöslicher in Alkohol. Die Reactionen dieser beiden Verbindungen stimmen auch mit den von M. Müller¹⁾ für das Trisulfid angegebenen überein.

Schliesslich will ich die Resultate, zu welchen man durch diese und frühere Untersuchungen über Bildung, Eigenschaften und Zusammensetzung der Aethylpolysulfide gelangt ist, kurz zusammenfassen.

Es giebt Verbindungen von 2 Aethylradikalen mit 1, 2, 3, 4 und wahrscheinlich sogar 5 Schwefelatomen, womit die Grenze von Verbindungen nach festen Verhältnissen erreicht ist. Die niedrigeren Schwefelverbindungen sind farblos, die höheren sind gelb gefärbte Oele.

Von diesen Verbindungen sind Mono- und Bisulfid sehr beständige Körper, welche unzersetzt destillirt werden können. Die übrigen werden bei der Destillation in Bisulfid und Schwefel zersetzt.

Von Tri-, Tetra- und Pentaverbindungen ist die erste die einzige, welche mit Wasserdämpfen überdestillirt werden kann. Die übrigen werden dabei zum grössten Theil in Schwefel und Trisulfid zersetzt.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 4, 39.

Beim Erhitzen von Aethylsulfhydrat oder Bisulfid mit Schwefel bis 150° werden Tri- und wahrscheinlich auch die höheren Sulfide gebildet.¹⁾

Bei der Destillation eines ätherschwefelsauren Salzes mit Schwefelleber wird Bi- bis Pentasulfid gebildet. Das übergehende Oel enthält jedoch hauptsächlich Bi- und Trisulfid. Statt ätherschwefelsauren Salzes kann auch Aethyloxalat angewendet werden.²⁾

Aethyltetrasulfid wird von Merkaptan und $S_2 Cl_2$ nach der Formel $2 C_2 H_5 \cdot S \cdot H + S_2 Cl_2 = (C_2 H_5)_2 S_4 + 2 HCl$ gebildet.

Mono- und Bisulfid bringen in Lösungen verschiedener Metallsalze Niederschläge hervor, eine Eigenschaft, welche den höheren Sulfiden abgeht. Die letzteren können dagegen an gewisse Metalle, Salze und Alkalien einen Theil ihres Schwefelgehalts abgeben.

Aethylbisulfid geht bei Oxydation mit Salpetersäure zuerst in Aethylsulfinoxyd, $(C_2 H_5)_2 \cdot S_2 O$, über. Die höheren Verbindungen geben direct Sulfonsäure und freien Schwefel. Wasserstoff in statu nascendi scheint nicht auf die höheren Verbindungen einzuwirken. Die Polysulfide gleichen somit in diesen Beziehungen den übrigen Merkaptiden.

Sämmtliche Verbindungen können selbst nicht bei hohen Kältegraden zum Erstarren gebracht werden.

Was die Constitution der Polysulfide betrifft, so können dieselben als Schwefelmerkaptide angesehen werden, in welchen $S \cdot S_2$ oder S_3 als Radikale fungiren. Schöne³⁾ nimmt an, dass S_2 und S_3 den Radikalen SO und SO_2 entsprechend constituirt sind. Mehr Beweise als die äussere Analogie lassen sich wohl aber hier nicht vorbringen. Die Bildung des Tetrasulfids spricht aber für eine entgegengesetzte Annahme, dass nämlich die Schwefelatome auf derselben Sättigungsstufe stehen, weil die Ver-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 4, 39.

²⁾ Pogg. Ann. 87, 550.

³⁾ Pogg. Ann. 181, 407.

218 Claesson: Beiträge zur Kenntniss des Verhaltens
bindung S_2Cl_2 wohl analog den organischen Bisulfiden con-
stituirt ist und nicht etwa wie Carius sie auffasst im
Sinne der Formel $\overset{IV}{S}S_2Cl_2$. Jedenfalls ist durch die oben
genannte Bildung des Tetrasulfids die Constitution der
Polysulfide im Allgemeinen mit der des Chlorschwefels in
Zusammenhang gebracht.

Beiträge zur Kenntniss des Verhaltens der Alkalisulfide zum Wasser;

von

Peter Claesson.

Bekanntlich hat J. Thomsen aus seinen thermochemischen Untersuchungen gefolgert, dass der Schwefelwasserstoff als eine einbasische Säure zu betrachten sei, und somit nur das eigentliche Sulphydrat auf nassem Wege hergestellt werden könne, dass das wirkliche Sulfid aber bei der Lösung theilweise zersetzt werde. Diese Zersetzung sei abhängig von den relativen Mengen des Sulfides und des Wassers und von der Acidität des Wassers und des Schwefelwasserstoffs. Hiernach ist die Verbindung $Na_2S + 9H_2O$ wenigstens in Lösung ein Gemenge von Oxyd- und Sulphydrat. Kolbe hat zum Theil ähnliche Ansichten ausgesprochen. Er zeigte, dass bei Destillation von Gemengen eines ätherschwefelsauren Salzes und auf nassem Wege hergestellten Schwefelnatriums der Gehalt des dabei übergegangenen Oeles an Schwefeläthyl ein um so grösserer ist, je weniger Wasser bei der Operation anwesend war und umgekehrt. Um die Bildung des Schwefeläthyls zu erklären, folgerte er hieraus, dass die in Wasser löslichen Schwefelmetalle nach der üblichen Darstellungsmethode auf nassem Wege allerdings entstehen, dass sie aber ganz so wie die etwa durch Reduction schwefelsaurer Salze dargestellten Alkalisulfide partiell

durch Wasser zersetzt werden, und dass aus der Menge des gebildeten Schwefeläthyls auf den Grad der Zersetzung geschlossen werden könne. Kolbe vertheidigt somit die gewöhnliche Ansicht, dass z. B. einfaches Schwefelkalium gebildet wird, wenn Lösungen von Kalihydrat und Kaliumsulfhydrat zusammengebracht werden, wenigstens wenn sie concentrirt sind. Dass Thomsen durch seine thermochemischen Untersuchungen zu entgegengesetzten Resultaten gekommen sei, beruhe darauf, dass er seine Versuche mit sehr verdünnten wässrigen Lösungen der Schwefelmetalle angestellt und daher wirklich mit einem Gemisch von Metallsulfhydrat und Metalloxydhydrat operirt habe.

Diese Folgerungen Kolbe's sind gewiss völlig richtig, wenn es nämlich wahr ist, dass die Bildung des Schwefeläthyls nach der Gleichung $\text{Na}_2\text{S} + 2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{ONa} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} + 2\text{Na}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{SO}_2$ stattfindet. Ich glaube nun aber zeigen zu können, dass die Reaction nicht so verläuft oder wenigstens ganz gut erklärlich ist mit der Annahme, dass die Alkalisulfide in Lösung ein Gemenge von Oxydhydrat und Sulfhydrat sind.

In der vorstehenden Abhandlung über Merkaptan habe ich gezeigt, das Natriummerkaptid entsteht, wenn Merkaptan zu einer Lösung von Natronhydrat gesetzt wird. Zu diesem Schlusse bin ich dadurch gekommen, dass eine Lösung von Alkalihydrat fast eben so rasch und vollständig Merkaptangas wie Schwefelwasserstoffgas unter ziemlich beträchtlicher Wärmeentwicklung absorbirt, dass beim Kochen einer solchen concentrirten Lösung nur langsam Merkaptan weggeht, und schliesslich, dass das auf diesem Wege erhaltene Produkt alle die Reactionen und Umsetzungen, wie das aus metallischem Natrium hergestellte Natriummerkaptid, zeigt. Die Menge des hierbei gebildeten Natriummerkaptids hängt übrigens wesentlich von der Concentration der Lösung ab. Nimmt man nun an, dass das Sulfid ein Gemenge von Oxyd- und Sulfhydrat ist, so wird bei der Einwirkung auf die ätherschwefelsauren Salze anfangs Merkaptan gebildet, welches zum Theil als solches weggeht, zum Theil sich mit dem Natronhydrat

zu Natriummercaptid und Wasser umsetzt. Das Natriummercaptid reagirt aber, wovon ich mich durch besondere Versuche überzeugt habe, sehr leicht auf ätherschwefelsaure Salze. Setzt man z. B. Natriummercaptid zu einer Lösung von ätherschwefelsaurem Kali, erwärmt kurze Zeit gelinde und destillirt nachher, so geht reines Aethylsulfid über. Dasselbe ist der Fall, wenn eine Lösung von Kalihydrat und ätherschwefelsaures Kali mit Merkaptan versetzt wird. Beim Schütteln verschwindet sogleich das Merkaptan. Die ganze Lösung erwärmt sich und bei der nachherigen Destillation geht Schwefeläthyl über. In der Retorte bleibt schwefelsaures Kali zurück. Diese Methode kann mit Vortheil benutzt werden, um Schwefeläthyl völlig frei von Merkaptan zu erhalten.

Die Bildung des Schwefeläthyls kann somit in drei Stadien vor sich gehen im Sinne folgender Formeln:

- 1) $K. S. H + K. O. SO_2. O. C_2 H_5 = C_2 H_5. S. H + K_2. O_3. SO_2.$
- 2) $C_2 H_5. S. H + K. O. H = K. S. C_2 H_5 + H_2 O.$
- 3) $K. S. C_2 H_5 + K. O. SO_2. O. C_2 H_5 = (C_2 H_5)_2 S + K_2. O_3. SO_2.$

Kolbe's Beobachtung, dass je mehr Wasser anwesend ist, desto mehr Merkaptan und weniger Sulfid gebildet wird, stimmt auch ganz gut mit dieser Erklärung des Verlaufs der Reaction. In der That ist es klar, dass je mehr Wasser zugegen ist, desto unvollständiger das Natronhydrat auf Merkaptan reagirt und um so weniger Sulfid in Folge dessen gebildet wird.

Ich glaube hiermit gezeigt zu haben, dass der ganze Verlauf dieser Reaction mit Thomsen's Auffassung der Alkalisulfide ganz gut übereinstimmt, dass sich daher die Folgerungen aus den auf die eine oder andere Weise angestellten Untersuchungen auf diesem Gebiet ganz gut vereinigen. Auch andere Verhältnisse der Alkalisulfide deuten darauf hin, dass das einfache Sulfid in Lösung ein Gemenge von Oxyd- und Sulphydrat ist. Es muss dann aber auch das krystallisirte Natriumsulfid als eine Art Doppelsalz von Oxyd- und Sulphydrat angesehen werden.

Schöne¹⁾ hat gezeigt, dass bei 1 $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen einer Lösung von Kaliumsulfhydrat beinahe die halbe Menge des darin enthaltenen Schwefels als Schwefelwasserstoff fortgeht, dass aber auch von Sulfhydrat freie Lösungen des Sulfids und solche, welche daneben noch freies Oxydhydrat enthalten, beim Kochen Schwefelwasserstoff abgeben. Wasser und Schwefelwasserstoff haben somit eine reciproke Affinität.

Es muss nun bei der Darstellung des Merkaptans bald der Fall eintreten, dass die Lösung neben Sulfhydrat auch Oxydhydrat enthält, zumal da das gebildete schwefelsaure Salz diese Reaction zu beschleunigen scheint. Hierdurch sind aber die Bedingungen für Bildung des Aethylsulfids gegeben. Wie die Erfahrung lehrt, enthält das rohe Merkaptan auch immer Aethylsulfid. Bei Anwendung von Kaliumsulfhydrat und ätherschwefelsaurem Natron beträgt das Aethylsulfid ungefähr 20% des übergegangenen Oeles. Wendet man nur Kaliverbindungen an, so ist der Gehalt des Merkaptans an Schwefeläthyl geringer, etwa 10%. Die Reaction geht auch hier in viel kürzerer Zeit vor sich und bei niedriger Temperatur, wodurch die Zersetzung des Kaliumsulfhydrats nicht so weit gehen kann. Leitet man während der Destillation Schwefelwasserstoff in die Lösung, so enthält das übergehende Oel nur ungefähr 4% Schwefeläthyl.

Die experimentellen Untersuchungen stimmen somit ganz gut mit der Annahme überein, dass die Bildung des einfachen Sulfids das Endresultat von drei verschiedenen Reactionen ist. In ganz derselben Weise erklärt sich die Bildung des Schwefeläthyls z. B. aus Chloräthyl und dem sogenannten einfachen Kaliumsulfid.

¹⁾ Pogg. Ann. 181, 894.

Beiträge zur Kenntniss der Aethylsulphinsäure;

von

Peter Claesson.

In der vorstehenden Abhandlung über Merkaptan habe ich erwähnt, dass bei Einwirkung von trockner Luft auf Natriummerkaptid dieses zu einer Verbindung oxydirt wird, welche in Zusammensetzung und Eigenschaften mit dem Produkt identisch ist, welches Wischin¹⁾ durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Zinkäthyl oder secundär von Schwefelsäureanhydrid und Zinkäthyl erhalten hat. Um die auf diese verschiedene Weise erhaltenen Verbindungen näher zu vergleichen, habe ich die Versuche Wischin's wiederholt und habe sie in Allem bestätigt gefunden. Ich will hier nur ein paar charakteristische Reactionen für diese interessante Säure anführen. Die Versuche sind mit Produkten aus den beiden verschiedenen Herstellungsmethoden ausgeführt.

Das Natriumsalz dieser Säure ist zerfliesslich, im Wasser ausserordentlich leicht löslich und krystallisirt beim starken Eindampfen auf dem Wasserbade nur sehr un deutlich. Aus absolutem Alkohol, in welchem es auch ziemlich leicht löslich ist, krystallisirt es wasserfrei in kleinen, zu schuppenähnlichen Massen vereinigten Nadeln. Die Lösung desselben in Wasser wird bei längerem Stehen durch die Bildung eines Oeles trübe, welches Einfach-Schwefeläthyl zu sein scheint. Zugleich entstehen kleine Mengen von Schwefelsäure. Die Zersetzung scheint demnach nach folgender Formel: $2(C_2H_5SO \cdot O \cdot Na) = (C_2H_5)_2S + Na_2 \cdot O_2 \cdot SO_2$ vor sich zu gehen.

Wischin fand, dass bei Oxydation der freien Säure mit Salpetersäure Aethylsulphonsäure und beträchtliche Mengen eines krystallisirbaren Oeles gebildet wurde. Mangel an Material hinderte ihn jedoch, dieses Produkt

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 189, 364.

näher zu untersuchen. Nicht nur die freie Säure, sondern auch die Salze zeigen diese Erscheinung. Werden sie mit Salpetersäure versetzt, so findet bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung statt, beim Erhitzen aber tritt fast momentan eine vollständige Oxydation ein. Hierbei werden constant drei Verbindungen gebildet, Aethylsulfonsäure, Aethylsulfon und Schwefelsäure; das von Wischin wahrgenommene Oel ist nämlich Aethylsulfon. Krystallform, Schmelzpunkt und Analyse stimmten mit den für diese Verbindung angegebenen Daten überein. Wird eine alkoholische Lösung dieses Salzes mit Chloressigäther erhitzt, so entsteht Kochsalz, und durch eine Umlagerung wird Aethylsulfonessigäther nach folgender Formel: $C_2H_5SO_3Na + ClCH_2CO.O.C_2H_5 = C_2H_5SO_3.CH_2CO.O.C_2H_5$ gebildet. Nach Verdampfung des Alkohols fällt auf Zusatz von Wasser ein farbloses, nicht ohne Zersetzung destillirbares Oel nieder, welches beim Verseifen Salze liefert, welche mit den Salzen der durch Oxydation von Aethylsulfonsäure, $C_2H_5.S.CH_2CO.O.H$, gewonnenen Säure identisch sind.

Wird eine Lösung von äthylsulfonsaurem Natrium oder Zink mit Brom versetzt, so wird dieses sogleich entfärbt, und ein farbloses Oel setzt sich auf dem Boden des Gefässes ab, welches das Bromid der Aethylsulfonsäure ist. Zugleich werden kleine Mengen von Aethylsulfon und Schwefelsäure gebildet. Ebenso wie das Chlorid hat das Bromid einen starken, etwas an Senföl erinnernden Geruch. Es wird nur sehr unbedeutend auch von warmem Wasser zersetzt. Mit Barythydrat gekocht erhält man äthylsulfonsaures Barium, an seiner Krystallform leicht erkennbar. Mit Sn und HCl behandelt werden reichliche Mengen von Merkaptan gebildet.

1) 0,405 Grm. gaben 0,430 Grm. Wasser.

2) 0,488 Grm. gaben 0,605 Grm. BaO, SO_3 .

3) 0,430 Grm. gaben 0,225 Grm. CO_2 und 0,141 Grm. H_2O .

Für $C_2H_5SO_3Br$ berechnet:

224 v. Perger: Einwirkung d. Ammoniaks auf Alizarin.

			I.	II.	III.
Br	90	46,24	46,18	—	—
S	32	18,50	—	18,98	—
O ₈	32	18,50	—	—	—
C ₃	24	18,87	—	—	14,25
H ₅	5	2,89	—	—	3,62
	178	100,00			

Jod wirkt auch auf das Salz ein, das gebildete flüssige Jodid ist aber schwer rein zu bekommen.

Ueber Einwirkung des Ammoniaks auf Alizarin;

(vorläufige Mittheilung)

von

Hugo R. v. Perger.

H. Schützenberger¹⁾ hat zuerst ein Produkt der Einwirkung des Ammoniaks auf Alizarin: das „Alizarin“ beschrieben. Genaue Kenntnisse der Reaction danken wir den eingehenden Untersuchungen von Hrn. C. Liebermann und H. Troschke, welche Darstellung und Eigenschaften des Alizarinamides (Amidooxyanthrachinon) und des Alizarinimides mitgetheilt haben.²⁾

Gelegentlich des Studiums der Einwirkung concentrirten Ammoniaks auf Oxyanthrachinone, bei welchem zugleich ein beiläufiges Bild der Ausbeute an Alizarinamid gewonnen werden sollte, fand ich, dass bei Anwendung eines grossen Ueberschusses an Ammoniak bei Erhitzen auf 180°—200° die Ausbeute an Alizarinamid abnimmt, je länger die Einwirkung stattfindet, dafür aber mehr von jenem Nebenprodukte gewonnen wird, welches bei dem Filtriren des Röhreninhalts als schwarzer, in Wasser fast

¹⁾ *Traité des matières color.* II, 115, und Auerbach's: „*Anthracene und seine Derivate*“.

²⁾ *Ber. Berl. chem. Ges.* 8, 379 und *Ann. Chem. Pharm.* Bd. 183.

unlöslicher Körper auf dem Filter bleibt und mir mit dem von den Hrn. C. Liebermann und H. Troschke beschriebenen Alizarinimid identisch schien.

I. 0,7 Grm. chemisch reines, aus Eisessig krystallisirtes Alizarin wurden mit 10 Cc. Ammoniaklösung (0,915) durch 10 Stunden bei 180° erhitzt; erhalten wurden an reinem Amid 0,159 Grm.; von dem oben genannten Nebenprodukt 0,32 Grm. Der Rest war ein in Ammoniak löslicher, durch Säuren fällbarer, in kaltem Barytwasser fast ganz unlöslicher Körper.¹⁾

II. 0,799 Grm. Alizarin, mit 10 Cc. Ammoniaklösung (0,915) durch 25 Stunden zwischen 180 und 200° erhitzt, gaben 0,152 Grm. Alizarinamid und in Ammoniak unlösliche Substanz 0,58 Grm.

Bei den Versuchen wurde der Röhreninhalt mit Wasser verdünnt, filtrirt, der Filtrückstand gewaschen, getrocknet, mit Alkohol erschöpft; die alkoholische Lösung wurde abgedampft und der Rückstand gewogen. Das erhaltene Filtrat wurde mit reiner Salzsäure gefüllt, die auf dem Filter gesammelte braune Masse gewaschen und mit kaltem Barytwasser erschöpft; die derart erhaltene, roth violette Lösung, durch Säuren gefüllt, gab einen schön rothen Niederschlag von Alizarinamid. Der nach Extraction mit Barytwasser auf dem Filter bleibende Rückstand war im 2. Falle gering, während doch das andere Nebenprodukt bedeutend vermehrt erschien. Diese orientirenden Ergebnisse veranlassten mich, die drei gewonnenen Produkte einer näheren Prüfung zu unterziehen. Das Alizarinamid gab nach der von den Hrn. C. Liebermann und O. Fischer²⁾ gegebenen Methode, mit salpetriger Säure behandelt, reines Monoxanthrachinon. Der in Ammoniak unlösliche, schwarze, krystallinische Körper löst sich weder in kaltem Wasser, noch in kalter Natronlauge auf; von Alkohol wird er mit indigoblauer Farbe gelöst.³⁾ Aus der alkoholischen concentrirten Lösung füllt Wasser blauschwarze Flocken, die mit Metallglanz trocknen. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Aetznatron, so wird sie violettroth;

1) C. Liebermann und H. Troschke machen desselben in der betreffenden Abhandlung gleichfalls Erwähnung.

2) Ber. Berl. chem. Ges. 1875, S. 974.

3) Bei durchfallendem Lichte rothviolett in dünnen Schichten.

durch Salzsäure wird ebenfalls rothe Färbung hervorgehoben. Erhitzt man den Körper mit Aetznatron, so entwickelt sich Ammoniak, auf Zusatz von Säuren fällt dann in braunen Flocken ein Körper aus, der erst bei Schmelzen mit Aetzkalkalien Ammoniak giebt.

Sprach auch das angedeutete Verhalten für die Gleichartigkeit der Substanz mit der von C. Liebermann und H. Troschke beschriebenen Ammonverbindung des Alizarinimides, so schien doch ein Umstand noch berücksichtigenswerth: der durch Kochen der schwarzen Substanz mit Aetznatron und Fällen mit Säuren gebildete Körper (das Imid?) zeigt genau dieselben Reactionen wie das in Ammoniak lösliche, in Barytwasser unlösliche zweite Nebenprodukt. Die Ammonverbindung des letzteren ist in Alkohol mit kirschrother Farbe leichter löslich, als der schwarze Körper, der sich, wie schon erwähnt, mit blauer Farbe in Alkohol löst.

Ich liess nun, da mir wenig Substanz momentan zu Gebote stand, direct auf die alkoholische Lösung des in Ammoniak unlöslichen Körpers und auf das zweite Nebenprodukt salpetrige Säure einwirken. Die im ersten Falle blaue Lösung wurde sogleich roth, allmählich braungelb; nach voller Sättigung und Kochen im Wasserbade wurde mit Wasser verdünnt; es fielen schön gelbe Flocken aus, welche sich in Natronlauge schwer mit rothgelber Farbe auflösten. In kaltem Barytwasser ist der durch Abbau entstandene Körper ganz unlöslich, erst beim Kochen entsteht ein schön rothvioletter Barytlack, der beim Erkalten total ausfällt; in Ammoniak ist der Körper in der Kälte fast ganz unlöslich. Der Schmelzpunkt der in Aether, Alkohol und Eisessig leicht löslichen Substanz liegt bei 180°; bei 150° beginnt der Körper zu sublimiren und lässt sich leicht bei höherer Temperatur destilliren (da er theilweise als flüssige Masse sich verdichtet). Bei dem Schmelzen mit Aetzkali entsteht Alizarin. Diese Eigenschaften lassen kaum mehr zweifeln, dass das diesfalls gebildete Monooxyanthrachinon identisch mit jenem ist, welches die Herren Baeyer und Caro gelegentlich ihrer schönen

Untersuchung der Synthese der Oxyanthrachinone¹⁾ aus Phtalsäureanhydrid und Hydroxyderivaten des Benzols, aus Phtalsäure und Phenol erhalten haben: mit dem Erythroxyanthrachinon.

Das gleiche Produkt wurde im zweiterwähnten Falle und auch dann erhalten, wenn die in Ammoniak unlösliche, schwarze Substanz erst mit Aetznatron gekocht, gefüllt, getrocknet und in Alkohol gelöst der Einwirkung der salpetrigen Säure unterzogen wurde.

Aus diesen vorläufigen Versuchen, welche ich durch quantitative Resultate zu bestätigen bestrebt bin, wäre zu folgern, dass der in kaltem Barytwasser unlösliche, in heissem Barytwasser schwer lösliche Körper das Amid des Erythroxyanthrachinons ist, das ich der Kürze halber als β -Alizarinamid bezeichnen möchte. Da nun aus dem in Ammoniak unlöslichen schwarzen Körper durch Erhitzen mit wässriger Alkalilösung Ammoniak entwickelt und β -Amid gebildet wird; da ferner das β -Amid sich in Ammoniak weitaus leichter und mit rothvioletter Farbe löst, so scheint der von mir erhaltene Körper nicht die Ammonverbindung des Alizarinimides zu sein, welchem nach den Hrn. C. Liebermann und H. Troschke wahrscheinlich

die Formel $C_{14}H_8 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$ oder $C_{14}H_8 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$ zukommt.¹⁾

Ueber die Constitution dieses schwarzen Körpers glaube ich gegenwärtig die Vermuthung aussprechen zu dürfen, dass er Alizarindiamid ist (eine Möglichkeit, welche von den genannten Chemikern zugegeben worden ist).¹⁾ Es scheint ganz denkbar, dass die eine Amidgruppe unter dem Einfluss von Alkalien austritt und durch die Gruppe OH, resp. OK oder ONa ersetzt wird, wodurch β -Amid gebildet ist.

Sollte sich diese Annahme bestätigen, so wäre durch dieselbe ein Beweis für die verschiedene Function der im Alizarin durch Hydroxyl ersetzten Wasserstoffe gegeben,

¹⁾ Siehe diesbezügliche Abhandlung.

228 Morawski und Stingl: Chemische Untersuchung
eine Ansicht, die ich durch Versuche nach mehrfacher
Richtung hin zu erhärten hoffe.

Gegenwärtig bin ich bemüht, die genannten drei Pro-
dukte aus reinem Alizarin in grösserer Menge darzustellen,
die angedeuteten Verhältnisse zu studiren und dann, aus-
gehend von den beiden Amidon, durch Darstellung von
Amidosulphonsäuren, durch Abbau derselben und Um-
wandlung in Hydroxylderivate, zu anderen Oxyanthra-
chinonen zu gelangen.

Weitere Mittheilungen behalte ich mir vor.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

Chemische Untersuchung der Manganerze der Bukowina;

von

Th. Morawski und Joh. Stingl,

Professoren an der Staatsgewerbeschule in Czernowitz.

Das Manganerz-Vorkommen der Bukowina ist ein
sehr reiches, und in Folge des hohen Gehaltes an Man-
ganhyperoxyd bilden diese Erze in neuester Zeit einen
bedeutenden Handelsartikel, indem die meisten Sodafabriken
Oesterreichs und auch solche Deutschlands ihren Bedarf
an Braunstein aus der Bukowina beziehen.

Das Vorkommen der Manganerze ist schon lange be-
kannt und wurde dasselbe von Franz Herbieh, Berg-
und Hüttenwerksverweser der Manz'schen Werke in
Kirlibaba, 1854 ausführlich beschrieben. Herbieh
schildert folgende Vorkommnisse: „Rother Braunstein
(Mangancarbonat) findet sich auf den sogenannten Schwarz-
eisensteingraupen vorzüglich in Oitza, Aurata und Ar-
schitza, wohl auch in Theresia, bei Watra Dorna
und Schara, bei Tschokanestje, am Mestikaniestje

etc. in Massen im Glimmerschiefer mit pyramidalem (Hausmannit) und untheilbarem (Psilomelan) Manganerz, welche durch Zersetzung desselben entstanden sind

Braunstein auf der Eisengrube Theresia bei Watra Dorna in Gesellschaft mit Psilomelan, Wad und Brauneisenstein;

Psilomelan: Lager und Stöcke im Glimmerschiefer in Oitza, Aurata, Putschos, auf den Gruben Nepomucenni, Ober- und Unterarschitza bei Jacobeni, in Ardschestru, bei Watra- und Schara Dorna.“

Seit nun die an Manganhyperoxyd reicheren Manganerze an Sodafabriken abgesetzt werden, bildet der Manganbergbau eine Hauptthätigkeit der Montanverwaltung des griechisch-orientalischen Religionsfonds.

Die geologischen Verhältnisse der Bukowina sind in neuester Zeit von K. M. Paul, k. k. Bergrath der geologischen Reichsanstalt, im Jahrbuche der k. k. geologischen Reichsanstalt 1876 eingehend dargelegt. Ueber den Manganerz-Bergbau auf der Arschitza äussert sich Paul folgendermaassen: „Die Erzlagerstätte selbst gehört dem Kiesel-schiefer an oder, besser gesagt, ersetzt denselben stellenweise. Sie besteht aus Schwarzeisenstein und Kiesel-schiefertrümmern. In Verbindung mit dem ersteren tritt das Manganerz als derber Braunstein und traubenförmiger Pyrolusit in unregelmässigen Adern und Muggeln auf.“

Eine vorläufige Untersuchung der verschiedenen typischen Formen der Manganerze von der Arschitza ergab, dass sie alle Manganoxydul neben Manganhyperoxyd, ferner Phosphorsäure in Form von phosphorsaurem Eisenoxyd und ein Silicat enthalten, welches als ein Umwandlungsprodukt des Rhodonit (Kiesel-mangan), der in unveränderter Form unter den Manganerzen auftritt, aufgefasst werden muss. Wenn die Manganerze der Arschitza als Umwandlungsprodukte aufgefasst werden dürfen, dann müsste man das Kiesel-mangan als die Muttersubstanz betrachten, aus der in Folge einer Oxydation Manganverbindungen mit höherem Sauerstoffgehalte

230 Morawski und Stingl: Chemische Untersuchung

entstanden; denn das Kiesel-mangan zieht, wie ein rother Faden, durch alle Manganerze, die bergmännisch am Arschitzaberge gewonnen werden. Kohlensaures Mangan konnte in keiner der untersuchten Proben auch nur spurenweise nachgewiesen werden, wenn man nicht etwa das Vorkommen von Graphit und Graphitschiefern in der Streichungsrichtung der manganführenden Schichten bei Kirlibaba auf das einstige Vorhandensein von Mangan-carbonat deuten will. Wir werden in einer späteren Arbeit auf dieses Vorkommen zurückkommen.

Um nun die Natur der Manganerze der Arschitza genau kennen zu lernen, wurden die petrographisch verschiedenen Formen derselben einer genauen quantitativen Analyse unterzogen, so wie deren Dichte und Härte bestimmt.

Dem äusseren Ansehen nach lassen sich folgende Formen der Erze unterscheiden:

1. Blauschwarze Massen, stark abfärbend, die zerklüftet und sehr mürbe sind. An manchen Stellen zeigen sich entschieden schwarze pulverige Anflüge. Die Dichte dieser Sorte beträgt 4,485 und liegt die Härte zwischen 5 und 6. Es ist dies die an Manganhyperoxyd reichste Probe. Im Durchschnitt 85,65% MnO_2 .

2. Traubige, dichte Massen mit mattem Glanze und schaliger Textur. Die Dichte beträgt 4,471, die Härte liegt nahe der des Feldspaths. MnO_2 enthält diese Erzsorte 81,80%.

3. Deutlich stalaktitischer Ueberzug auf dichtem, derbem Manganerz von der Dichte 3,882 und der Härte zwischen 5 und 6. Der Manganhyperoxydgehalt hierin beträgt 80,20%.

4. Kleintraubige Massen mit unregelmässigem muschelartigem Bruche, an den Bruchflächen stark glänzend wie Graphit. Diese Probe zeigt eine Dichte von 3,979 und eine Härte zwischen 5 und 6. Der Gehalt an MnO_2 beträgt 75,52%.

5. Gleichmässig dichte derbe Massen von blauschwarzer Farbe, an manchen Bruchflächen metallisch

glänzend, von der Dichte 4,027 und der Härte zwischen 5 und 6. Der Gehalt an Manganhyperoxyd in dieser Probe, die die Hauptmasse der Handelswaare bildet, beträgt im Durchschnitt 72,81 %.

6. Poröse, mit Quarzadern vielfach durchsetzte Masse, die stellenweise gelbe Abscheidungen von Eisenoxydhydrat und phosphorsaurem Eisenoxyd enthält. Diese Probe ist ein Gemenge verschiedener Mineralien und wurde deshalb in den Kreis der Untersuchungen gezogen, weil es seinem äusseren Ansehen nach mehr einem Eisenerze denn einem Manganerze gleicht. Sein Gehalt an Manganhyperoxyd beträgt 41,66 % neben 11,45 % Eisenoxyd. Diese Probe zeigte ferner, dass der erwähnte gelbe Mulm der Sitz der Phosphorsäure sei, woraus hervorgeht, dass die Phosphorsäure in all den erwähnten Manganerzen an Eisenoxyd gebunden ist und als ein blosser Gemengtheil in Betracht kommt.

7. Deutlich schieferige Masse mit blättrigem Bruche, welche von der früher unter 4. erwähnten Sorte vielfach durchbrochen ist, so dass das dort beschriebene Mineral sich gewissermaassen zwischen die einzelnen Schieferlagen einklemt. Die beiden Mineralien bilden scharf abgegrenzte Individuen ohne jeden vermittelnden Uebergang. Die Dichte des Schiefers beträgt 2,661. Der Gehalt an Manganhyperoxyd wurde bestimmt zu 8,18 %, ein Beweis, dass in diesem Gestein Manganerz einen innig beigemengten Bestandtheil bildet.

8. Rhodonit (Kieselmangan) als deutlich krystallinische, dichte Masse von schön rosenrother Farbe. Die Dichte dieses Minerals beträgt 3,624 (nach Naumann 3,5—3,6) und besitzt dasselbe eine Härte zwischen 5 und 6 (nach Naumann 5—5,5). Mineralsäuren, selbst Schwefelsäure, greifen das Mineral unter gewöhnlichen Druckverhältnissen bei der Kochhitze nur in ganz geringem Maasse an.

Neben dem reinen Mineral Rhodonit kann man oft an demselben Stücke mehrere Umwandlungsprodukte unterscheiden. Eins derselben ist von schwarzbrauner Farbe,

eine homogene structurlose Masse mit kleinschelligem Bruche und sehr mürbe. Dieses Gestein sitzt oft direct auf dem Rhodonit, entwickelt mit Salzsäure Chlorgas und enthält den grössten Theil der Kieselsäure in löslicher Form. Auch Eisenoxydhydrate durchsetzen stellenweise den Rhodonit, als feinstrahlige Mineralien von braungelber Farbe und starkem Glanze.

Die erwähnten Gesteinsproben wurden zum Behufe einer genauen quantitativen Untersuchung auf das Sorgfältigste separirt und mechanisch gereinigt. Ueber die Methode der quantitativen Analyse selbst sei kurz Folgendes erwähnt:

Der Wassergehalt wurde bei allen Proben in zwei getrennten Operationen festgestellt: zuerst durch Ermittlung der Wassermenge, welche die lufttrocknen Proben beim Erwärmen auf 100—110° gaben, und dann durch Glühen der so weit erwärmten Proben und Wägen des Wassers im Chlorcalciumrohre. Das Glühen wurde in einer Kaliröhre im Kohlenfeuer ausgeführt, und wir überzeugten uns durch Controlversuche, dass alles Wasser nach dieser Methode ausgetrieben wird.

Der Gehalt an chlorgebendem Sauerstoff wurde nach der Bunsen'schen jodometrischen Methode bestimmt.

Zur Trennung des Eisenoxyds vom Manganoxydul wurde fein vertheiltes Bariumcarbonat und bei Controlbestimmungen die Rose'sche Trennung mit Ammoniak, wobei der Niederschlag wiederholt gelöst wurde, in Anwendung gebracht. Beide Methoden gaben sehr gut übereinstimmende Resultate. Die lösliche Kieselsäure wurde durch Behandlung mit concentrirter kochender Sodalösung extrahirt und direct gewogen. Um die Phosphorsäure zu bestimmen, mussten die Mineralien in Salzsäure gelöst werden, da wir uns überzeugten, dass durch Behandeln mit Salpetersäure nicht alle phosphorsauren Verbindungen in Lösung gingen, da dieselben offenbar sehr innig mit dem Manganerze vermenget sind und vielfach von in Salpetersäure unlöslichen Manganverbindungen umhüllt werden. Die Alkalien wurden in den salzsauren Lösungen

und bei den Silicaten nach der Aufschliessung mit gasförmiger Flusssäure direct bestimmt, indem dieselben zuletzt als Sulfate gewogen wurden. Durch eine genaue qualitative Analyse einer grösseren Menge des in Salzsäure unlöslichen Silicats aus den Manganerzen wurde das Vorhandensein von Kalium neben einer grösseren Menge von Natrium constatirt. In den Analysen wurden die Alkalien als Natriumoxyd in Rechnung gestellt, obschon in zwei Fällen das Kalium von Natrium mittelst Platinchlorid getrennt und direct bestimmt wurde. Da die Alkalien in geringen Mengen vorhanden sind, so ist der Fehler verschwindend, wenn die gesammte Alkalienmenge als Natriumoxyd in der Analyse aufgeführt erscheint.

Alle von uns untersuchten alkalihaltigen Manganerze gaben nach dem Glühen einen grossen Theil ihres Alkaliengehaltes an Wasser ab, was frühere Beobachtungen betreffs der Psilomelane bestätigen. Wir konnten in den Waschwässern der geglühten Mineralien das Kali mittelst Platinchlorid direct nachweisen.

In Folgendem wollen wir die Resultate der quantitativen Untersuchungen der früher beschriebenen Manganerzproben in tabellarischer Form mittheilen, wobei dieselbe Numerirung wie früher beibehalten wurde und die Zahlen für 100 Theile der bei 100—110° getrockneten Substanz gelten.

Bestandtheile.	No. I.	No. II.	No. III.	No. IV.	No. V.	No. VI.	No. VII.
Sauerstoff	15,75	15,04	14,75	13,88	13,39	7,86	1,50
Manganoxydul	75,07	71,81	73,98	68,74	66,41	36,71	7,15
Eisenoxyd	4,97	6,31	2,36	2,67	10,23	11,45	6,22
Calciumoxyd	1,05	0,77	1,26	0,47	0,74	0,72	0,73
Magnesiumoxyd	Spur.	Spur.	0,13	0,13	0,16	Spuren	0,23
Natriumoxyd	0,58	1,37	1,79	1,23	1,32	0,59	1,53
Wasser	2,87	2,99	4,22	3,00	4,69	4,84	2,16
Phosphorsäure	0,96	0,91	0,95	0,34	0,37	0,29	0,38
Lösl. Kieselsäure	0,55	0,56	0,45	0,68	0,41	0,74	79,99
Silicat	—	1,26	0,29	3,88	1,63	38,44	
	101,80	100,98	100,18	100,02	99,85	100,94	99,89
Manganhyperoxyd	85,65	81,80	80,20	75,52	72,81	41,83	8,16
Manganoxydul	5,17	5,05	6,63	7,10	6,99	2,71	0,47
Wasser bei 100—110°	1,62	1,00	2,22	0,68	3,43	2,01	0,65

234 Morawski und Stingl: Chemische Untersuchung

Von den Proben No. IV, V und VII wurden grössere Mengen mittelst Salzsäure zersetzt und die hierbei erhaltenen manganhaltigen Silicate einer quantitativen Analyse unterzogen.

Die Resultate derselben sind folgende, auf 100 Gewichtstheile berechnet:

	ad IV.	ad V.	ad VII.
Kieselsäure	85,40	85,98	99,15
Manganoxydul	5,82	7,90	0,11
Eisenoxydul	6,67	8,16	1,02
Calciumoxyd	1,87	1,88	Spuren
Magnesiumoxyd	0,75	0,29	do.
Natriumoxyd	0,30	0,81	—
	100,51	99,92	100,28

Die Untersuchung dieser drei Silicate zeigt, dass unter No. IV und V der veränderte Rhodonit die Grundlage bildet, während das Silicat von VII vorwiegend aus Quarz neben geringen Mengen eines manganhaltigen Silicats besteht, welches qualitativ die Bestandtheile enthält, die in dem von uns untersuchten Rhodonite vorkommen.

Die Analyse des Kieselmangans (No. VIII) ergab nämlich:

Kieselsäure	48,11 %
Manganoxydul	48,17 „
Eisenoxydul	4,81 „
Calciumoxyd	3,00 „
Magnesiumoxyd	1,78 „
Alkalien	0,18 „
Phosphorsäure	Spuren

100,45

Was den Gehalt an Alkalien in diesem Rhodonit anbelangt, so wurde derselbe auf die Art ermittelt, dass das fein gepulverte Mineral mit concentrirter Salzsäure zwei Mal ausgekocht wurde, um die allfällig vorhandenen Verunreinigungen zu entfernen und dann mit heissem Wasser ausgewaschen. Derart gereinigt erfolgte die Anschliessung mit gasförmiger Flusssäure in der Bleidose. Die zur Aus-

scheidung von Eisen, Mangan, Kalk und Magnesia verwendeten Reagentien, insbesondere Barythydrat und Oxalsäure, wurden bei sorgfältiger Prüfung vollkommen alkali-frei befunden. Das Kalium liess sich nun deutlich mit Platinchlorid nachweisen, und mittelst der Flammenreaction wurde Natrium unzweifelhaft constatirt. Ob nun der geringe Alkaligehalt allen Rhodoniten eigenthümlich ist, müsste erst an ganz reinen schönen Krystallen constatirt werden. Jedenfalls geht aus dem Vergleiche der unter No. IV und No. V mitgetheilten Silicatanalysen mit der des Rhodonits hervor, dass diese manganhaltigen Silicate veränderter Rhodonit sind, so dass dieses Mineral bei der Bildung aller von uns untersuchten Manganerze wesentlich Antheil nahm. Es geht dies noch besonders daraus hervor, dass neben dem unveränderten Rhodonit Umwandlungsprodukte gleichsam auf ursprünglicher Lagerstätte vorhanden sind, die schon deutlich das Gepräge der sauerstoffreichen Manganerze an sich tragen, da sie bei Behandlung mit Salzsäure Chlorgas in bedeutender Menge entwickeln und ihr äusserer Habitus an den dieser Mineralien erinnert.

Die Analyse des unter No. 8 angegebenen Umwandlungsproduktes ergab folgendes Resultat:

Manganhyperoxyd	38,87 %
Manganoxydul	5,30 „
Eisenoxyd	5,25 „
Calciumoxyd	0,61 „
Magnesiumoxyd	0,30 „
Alkalien	0,21 „
Wasser	7,15 „
Lösliche Kieselsäure	29,42 „
Silicat	12,56 „

100,67

Beachtenswerth ist hierbei die grosse Menge löslicher Kieselsäure und des Wassers, wie auch der Umstand, dass der Gehalt an Manganoxydul in diesem Mineral, auf gleiche Quantitäten von Manganhyperoxyd bezogen, grösser ist als in irgend einem anderen der untersuchten Manganerze. Was in der Analyse als Silicat bezeichnet, gab bei

qualitativer Untersuchung, wie vorausszusehen war, wieder die Gemengtheile, welche den Rhodonit charakterisiren.

Gehen wir nun daran, die allgemeinen Resultate zu ziehen, welche sich aus der oben gegebenen Zusammenstellung von Braunsteinanalysen ergeben, so lassen sich diese dahin zusammenfassen, dass alle von uns untersuchten Proben, vermöge ihres Sauerstoffgehalts, der denjenigen der Pyrolusite in keinem Falle erreicht, als solche nicht wohl gelten können, sondern vielmehr als Psilomelane angesprochen werden müssen. Auch die mineralogischen Verhältnisse sowohl, wie Angaben über spec. Gewichte und Härte, so wie Gehalt an basischen Oxyden von der allgemeinen Formel RO reihen diese Erze unter die Psilomelane. Es war nun von grösserem Interesse, zu erfahren, in wie weit sich die hier gefundenen analytischen Ergebnisse den bisher von verschiedenen Forschern verfochtenen Ansichten über die Constitution der Psilomelane anschliessen. Die zu diesem Zwecke ausgeführten Berechnungen wurden in der Weise begonnen, dass alle jene Bestandtheile ausgeschlossen wurden, welche den Psilomelanen als solchen nicht eigentlich angehören, vielmehr als diese innig durchsetzende, selbständige Substanzen aller Wahrscheinlichkeit nach gelten können. Zuerst wurde selbstverständlich das beigemengte Silicat in Abrechnung gebracht und ebenso die kleinen, — Bruchtheile von Procenten betragenden, — Quantitäten löslicher Kieselsäure ausgeschieden, bezüglich deren Bedeutung wir uns den Ausführungen Laspeyres¹⁾ anschliessen. Die Phosphorsäure als dem Psilomelan angehörig zu betrachten, erscheint durch die schon früher erwähnte Beobachtung, dass in gelb gefärbten, mulmigen Partien der Manganerze die Phosphorsäure in Form von Ferriphosphat vorhanden sei, keineswegs als berechtigt. Deshalb sei hier noch bemerkt, dass ausser der Phosphorsäure eine ihr äquivalente Menge von Eisenoxyd in Abzug gebracht wurde, bevor zur Umrechnung der reinen Substanz auf 100 Theile geschritten

¹⁾ Siehe dies Journ. [2] 18, 195.

wurde. Dem Psilomelan unzweifelhaft angehörig, wurden somit in Betracht gezogen: der Gehalt an Manganhyperoxyd, Manganoxydul, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Alkalien und Wasser.

Aus den auf dem eben geschilderten Wege erhaltenen Zahlen wurde nun das Verhältniss berechnet, welches die Zahl der Metallatome gegenüber derjenigen der Sauerstoffatome ausdrückt. Diese Berechnungen erstreckten sich auf die Erze 1—5 und gaben folgende Resultate, wenn die Anzahl der Metallatome, — diese als zweiwerthig aufgefasst, — gleich eins gesetzt wird:

No. 1	1:1,70
„ 2	1:1,71
„ 3	1:1,68
„ 4	1:1,71
„ 5	1:1,60

Diese Zahlen sind denjenigen, welche Rammelsberg in seiner Mineralchemie aus einer grösseren Reihe von Analysen ableitete, nämlich 1:1,8, ziemlich nahe stehend, jedoch hat Rammelsberg bei seinen Berechnungen den Wassergehalt in die Formel nicht mit einbezogen, weshalb unsere Zahlen mit denjenigen Rammelsberg's nicht direct verglichen werden können. Rammelsberg fasst den Gehalt an Wasser bei den Psilomelanen so auf, dass dasselbe durch Molekularverbindung in den chemischen Bestand dieser Mineralien aufgenommen sei. Durch die Aufnahme des Wassers als solches und nicht in Form seiner Bestandtheile, wie Constitutionswasser, in die Formeln werden aber dann die Molekularausdrücke für die Zusammensetzung der verschiedenen Psilomelane ziemlich complicirt. Laspeyres¹⁾ eingehende Versuche über die Umstände, unter welchen das Wasser von den Psilomelanen abgegeben wird, berechtigen ganz wohl zur Annahme, dass das Wasser zu deren Constitution gehöre, und es war dies auch der Grund, weshalb wir gleichfalls das

¹⁾ Siehe dies Journ. [2] 18.

Wasser direct bei der Ermittlung der Formeln in Betracht zogen. Dadurch gelangten wir aber zu dem interessanten Resultate, dass sich die von uns untersuchten Erze zum Theil sehr gut den von Laspeyres aufgefundenen Zahlenwerthen anschliessen.

Laspeyres' Formel: $H_4 Mn O_6$, lässt sich in der Weise verallgemeinern, dass anstatt $H_4 \dots R_3$ gesetzt wird und für Mn in analogem Sinne R . Dadurch wird aus der Formel $H_4 Mn O_6$ der Ausdruck $R_3 O_6$ gebildet. Werden die früheren Verhältnisszahlen auf die Grundzahl 3 berechnet, so gelangt man zu folgenden Verhältnissen:

für I.	3:5,37
„ II.	3:5,15
„ III.	3:5,05
„ IV.	3:5,15
„ V.	3:4,80

Im Mittel 3:5,10

was der früher angegebenen Formel $R_3 O_6$ ziemlich genau entspricht.

Solche Berechnungen, auf Grund von genauen quantitativen Analysen ausgeführt, die von verschiedenen Analytikern vorgenommen und sich auf verschiedene Erzvorkommen erstrecken, zwingen durch die Gesetzmässigkeit der Rechnungsergebnisse die Ueberzeugung auf, dass derartige derbe Erzmassen denn doch nicht willkürliche Gemenge von verschiedenen Oxydationsstufen des Mangans und anderer Oxyde sein können, und wir stimmen der Ansicht Jener bei, die die Psilomelane als bestimmt chemische Individuen auffassen.

Sind ja gerade die verschiedenen Oxydationsstufen des Mangans in Folge ihrer zahlreichen Verbindungsverhältnisse geeignet, zum Studium derselben anzuregen. Es haben auch in neuester Zeit Rammelsberg und Fremy interessante Beiträge zur Kenntniss der Mangansauerstoffverbindungen geliefert.

Bei Gelegenheit einer Untersuchung der Einwirkung

von übermangansaurem Kalium auf Rhodankalium unter Vermeidung eines Säurezusatzes, unterwarfen wir den hierbei entstehenden Niederschlag einer genaueren Prüfung, und können schon heute constatiren, dass der Niederschlag eine Mangan-Sauerstoff-Kalium-Verbindung ist, die in getrocknetem Zustande sich ganz ähnlich den Kalipsilomelanen verhält. Diese Verbindung entwickelt Chlor in einem Verhältnisse, wie den Psilomelanen zukommt. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit prachtvoll violetter Farbe auf und aus dieser Lösung setzen sich nach mehreren Tagen violette tafelförmige Krystalle ab, die sehr rasch zersetzt werden, sobald man sie von der Schwefelsäure befreit. Die bis jetzt mit diesem Niederschlage durchgeführten Untersuchungen und Analysen zeigen, dass wir es hier nicht mit der von Rammelsberg gefundenen Verbindung $K_2Mn_2O_{11}$ zu thun haben. Unsere Bemühungen sind nun dahin gerichtet, über die Natur der erwähnten Manganverbindung ganz genauen Aufschluss zu erhalten, indem wir dieselbe auch aus übermangansaurem Kalium und Weingeist erhielten.

Dass diese Verbindungen keine Oxyhydrate oder Manganhyperoxyhydrate sind, können wir schon heute behaupten. Da wir mit dem weiteren Studium dieser Verbindung beschäftigt sind, so behalten wir uns vor, die Mittheilungen über die endgültigen Resultate unserer Untersuchungen seiner Zeit zu bringen. Wir hoffen hierdurch zur Frage der Constitution der psilomelanartigen Manganverbindungen einen Beitrag liefern zu können.

Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule
in Czernowitz.

Beitrag zur Kenntniss des normalen und basischen Bleichromats;

von

Max Rosenfeld.

Bereitet man aus Chromgelb und Kalilauge — letztere von jener Concentration, wie sie zur Darstellung des Chrom-

roths angewandt wird¹⁾ — eine breiige Masse und legt ein Stück festes, ganz wasserfreies Aetzkali hinein, so bemerkt man nach einigen Stunden die Ausscheidung von gelben, unter dem Mikroskope als Prismen und Combinationen von Prismen mit Pyramiden erscheinenden Kryställchen, und nebst diesen die Bildung von goldglänzenden Schüppchen. Versucht man nun aber dieses Gemenge, welches selbstverständlich, und wie die Analyse auch ergab, aus normalem Kaliumchromat und Bleioxyd besteht, durch Behandlung mit Wasser zu trennen, so gelingt dieses selbst auf dem Saugfilter nicht, indem sich die Masse fast sogleich in ein ziegelrothes Gemisch aus Chromgelb und Chromroth verwandelt, selbst dann, wenn man durch Waschen mit Alkohol das überschüssige Aetzkali vorher gänzlich entfernt hat.

Diese Scheidung gelingt jedoch auf folgende Weise: Man entfernt nach völliger Reduction des Chromgelbs das überschüssige Aetzkali durch Decantation mit absolutem Alkohol, überschichtet mit letzterem neuerdings, fügt so viel Wasser hinzu, bis die goldähnlichen Blättchen durch Lösen des normalen Kaliumchromats deutlich sichtbar werden, und giesst die Flüssigkeit rasch ab. Diese Operation wiederholt man so lange, bis die Lösung nur noch schwach gelb gefärbt wird, bringt die Masse auf das Saugfilter, wäscht zuerst mit verdünntem Alkohol und schliesslich mit Wasser. Das so erhaltene Bleioxyd bildet, über Schwefelsäure getrocknet, sehr schöne goldgelbe Flimmerchen, die beim Erhitzen eine hübsche kupferrothe Farbe annehmen. Das beobachtete und oben beschriebene Verhalten eines Gemenges aus normalem Kaliumchromat und Bleioxyd gegen Wasser führte zu folgenden Resultaten:

Verreibt man diese beiden Substanzen im Verhältniss der Molekulargewichte von $2\text{PbO}:\text{K}_2\text{CrO}_4$ zu einem sehr feinen Pulver und überschichtet dasselbe mit wenig Wasser, so verwandelt es sich in rothes basisches Bleichromat: oftmaliges Verreiben befördert wesentlich die Bildung desselben. Noch schneller erhält man das Chromroth, wenn man das Gemenge erhitzt und noch warm mit Wasser übergiesst.

Wird Kaliumchromat im Ueberschusse angewandt, so bildet sich Chromgelb.

Teschchen, 8. März 1877.

¹⁾ Oder von Chromgelb mit Wasser allein.

Beiträge zur Kenntniss der Hippursäure und
ihrer Derivate;

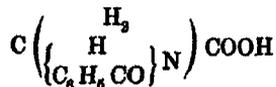
von

Dr. William Conrad.

Unter den Produkten des thierischen Stoffwechsels findet sich eine Anzahl stickstoffhaltiger organischer Säuren, von denen die Hippursäure, hauptsächlich ein Produkt des Stoffwechsels der Pflanzenfresser, wegen ihres reichlichen Vorkommens im Harn dieser Thiere leicht in grosser Menge darzustellen ist.

Seitdem Vauquelin und Fourcroy sie zuerst im Harn der Pferde im Jahre 1799 beobachteten, und Liebig sie später als eine neue Säure, verschieden von der Benzoësäure, mit welcher ihre Entdecker sie wohl identificirt haben mochten, erkannte, sind die Abkömmlinge und Zersetzungprodukte der Hippursäure wiederholt Gegenstand der Arbeiten chemischer Forscher gewesen, um so mehr, als die Frage nach der Constitution dieses Körpers lange Zeit hindurch nicht endgültig entschieden war.

Die gegenwärtig wohl allgemein gemachte Annahme, Hippursäure sei Benzoylamidoessigsäure,



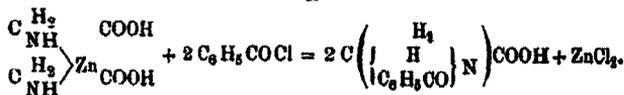
stützt sich ebensowohl auf die leicht zu bewirkende Spaltbarkeit derselben in Benzoësäure und Glycocoll, als besonders auf zwei von Dessaigne und Jazukowitsch ausgeführte Synthesen. Ersterer hat Hippursäure als Produkt der Einwirkung von Benzoylchlorid¹⁾ auf Glycocollzink, Letzterer durch Einwirkung von Benzamid auf Monochloressigsäure erhalten.²⁾

1) Ann. Chem. Pharm. 87, 816.

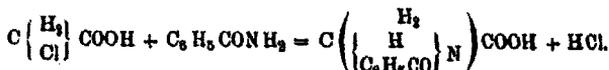
2) Chem. Jahresber. 20, 480.

Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 15.

I.



II.



Die Constitution der Hippursäure lässt erwarten, dass sie einerseits grosse Aehnlichkeit mit dem Glycocoll zeigen, andererseits Substitutionsprodukte liefern wird, welche durch Ersatz von Wasserstoffatomen des in ihr enthaltenen Benzoylradikals gebildet sind.

Es schien mir von einigem Interesse, die Hippursäure-derivate, von diesen beiden Gesichtspunkten aus betrachtend, in zwei Reihen gesondert zu untersuchen. Da eine grosse Zahl derselben bereits bekannt und ausführlich beschrieben ist, so hat es weniger in meiner Absicht liegen können, denselben noch neue hinzuzufügen, als vielmehr die vorhandenen Angaben darüber zu controliren und zu sichten, die Methoden ihrer Darstellung auf ihren Werth zu prüfen, eventuell durch andere zu ersetzen, und das chemische, so wie physikalische Verhalten der Verbindungen genauer festzustellen.

Die rohe Hippursäure, welche ich durch Vermittelung des Herrn Professor Kolbe der Güte des Herrn Prof. Kühn in Möckern verdanke, ist durch Zusatz von Salzsäure zu Ochsenharn als ein schmutzig rothes Pulver gefällt worden. Der Farbstoff haftet ausserordentlich fest an ihr, so dass er weder durch Umkrystallisiren der Säure aus Wasser und Alkohol, noch durch Darstellung ihrer Salze und Zersetzen derselben, nach vorheriger Filtration, mit Mineralsäuren entfernt werden kann. Stets scheidet sich ein roth gefärbtes Produkt ab.

Durch Behandeln der Hippursäure oder besser ihrer Salze in kochender wässriger Lösung mit viel Thierkohle erhält man allerdings vollständig entfärbte Lösungen,

aus denen beim Erkalten, resp. nach Zusatz von Salzsäure, weisse Nadeln von Hippursäure anschliessen; doch ist dieses Verfahren zu langwierig, um es zur Reinigung grosser Mengen des Rohproduktes zu empfehlen.

Die übrigen Methoden, das Pigment zu entfernen, beruhen darauf, dasselbe durch Oxydations- oder Reductionsmittel zu zerstören. Da die Reduction meist nicht weit genug geht, um den Farbstoff dauernd zu vernichten, so kommt es, dass mit Zinkstaub oder Zinnchlorür behandelte Hippursäure die rothe Farbe bald wieder gewinnt. Eine Oxydation des Farbstoffs ist deshalb zur Darstellung einer vollständig weissen Hippursäure weit rätlicher; nur muss man sich hüten, durch das Oxydationsmittel einen Theil des Stickstoffs derselben wegzunehmen.

Um sicheren Aufschluss über den Werth der meisten Methoden zu gewinnen, habe ich es für nöthig gehalten, in zweifelhaften Fällen den Stickstoffgehalt des gereinigten Produkts festzustellen.

Das einfachste Verfahren, den Farbstoff zu reduciren, besteht darin, dass man zu einer heissen wässrigen Lösung von Hippursäure Zinkstaub fügt.¹⁾ Das Zink löst sich unter lebhafter Wasserstoffentwicklung in der überschüssigen Säure auf, indem es gleichzeitig eine Entfärbung der anfangs rothen Flüssigkeit bewirkt. Das wasserklare Filtrat liefert auf Zusatz von Salzsäure röthlich gefärbte Nadeln, welche am Licht bald nachdunkeln.

Bedeutend energischer, als dieses Mittel wirkt Zinnchlorür auf eine alkalische Lösung der rohen Hippursäure, indem das entstehende Zinnoxidul den Farbstoff eben so wohl desoxydirt, als auch mechanisch einhüllt. Hat man genügende Mengen angewendet, so ballt sich das ausgeschiedene Zinnoxidul mit dem Pigment zu einem braunen harzartigen Körper zusammen, der sich von der wasserklaren Flüssigkeit leicht abheben lässt. Diese giebt beim Ansäuern weisse Hippursäureprismen.

Auf eine ähnliche mechanische Wirkung, wie sie hier

¹⁾ J. Löwe, dies. Journ. 65, 372.

Zinnoxidul ausübt, lässt sich wohl auch die entfärbende Eigenschaft des Zinkoxyds¹⁾ zurückführen, wie sie sich äussert, wenn man zu einer Lösung hippursaurer Alkalien überschüssiges schwefelsaures Zink setzt. Das hierbei sich bildende harzartige Produkt gleicht vollständig dem bei der Anwendung von Zinnchlorür entstandenen.

Eine Zersetzung der Hippursäure bei diesen Methoden der Reinigung ist nicht anzunehmen; anders bei den folgenden, die darauf gegründet sind, den Farbstoff durch Oxydation zu vernichten.

Oxydirende Agentien wirken in verhältnissmässig viel geringerer Menge auf das Pigment, als reducirende — ein Umstand, der insofern von grosser Wichtigkeit ist, als man leicht Gefahr läuft, durch zu weit gehende Oxydation einen Theil der Hippursäure zu zerstören.

Schon lange angewendet ist das Verfahren, Hippursäure in warmer wässriger Lösung durch Zusatz von Chlorwasser²⁾ bis zur Entfärbung zu reinigen. Um die hierbei nothwendigen grossen Flüssigkeitsmengen zu vermeiden, lag es nahe, statt des Chlorwassers Chlorkalk zu benutzen.

In der That braucht man hiervon nur sehr wenig, um den Farbstoff zu zerstören. Man erhält beim Erkalten der Flüssigkeit nach vorheriger Filtration, ganz ebenso wie bei der Anwendung von Chlorwasser, schwach gelb gefärbte Krystalle.

In beiden Fällen ist durch eine qualitative Prüfung die Abwesenheit von Chlor constatirt worden. Eine Bestimmung des Stickstoffgehalts zeigte ausserdem, dass eine Oxydation der Hippursäure nicht stattgefunden hat.

I. 0,2547 Grm. der mit Chlorwasser gereinigten und durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Wasser vollständig weiss erhaltenen Säure vom Schmelzpunkt 187,5° lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 17 Co. Stickstoff bei 9° und 759,5 Mm. Bar., entsprechend 0,02048 Grm. oder 8,02% N, gegenüber 7,82%, der theoretisch möglichen Menge.

¹⁾ J. Löwe, dies. Journ. 65, 872.

²⁾ Dauber, Ann. Chem. Pharm. 74, 18.

II. 0,4680 Grm. der mit Chlorkalk und durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigten Säure vom Schmelzpunkt 187,5^o lieferten unter denselben Bedingungen 82,1 Co. N bei 12^o und 758,25 Mm. Bar., entsprechend 0,08775 Grm. oder 8,15 % statt 7,82 % N.

Anders als auf freie Hippursäure wirkt Chlor und Chlorkalk auf solche in alkalischer Lösung oder auf hippursäure Salze, wie weiter unten gelegentlich der Darstellung der Benzoglycolsäure gezeigt wird.

Anstatt durch Chlor kann man den Farbstoff auch durch einen Zusatz von mangan- oder übermangansaurem Kalium zu einer alkalischen Hippursäurelösung zerstören.¹⁾ Setzt man so viel von diesen Salzen zu, bis die vom ausgeschiedenen Mangansuperoxyd abfiltrirte Lösung auf Zusatz von Salzsäure gelbe Krystalle fallen lässt, so ist eine Veränderung der Hippursäure nicht zu befürchten; nur bei Anwendung grösserer Mengen des Oxydationsmittels geht ein Theil ihres Stickstoffs in salpetrigsaures Ammonium über.

Eine sehr bequeme Methode der Reinigung der rohen Säure bleibt noch zu erwähnen übrig; nämlich die, dass man durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure²⁾ in der Kälte den Farbstoff zerstört. Man erhält dabei keinesfalls Nitroprodukte der Hippursäure.

Die auf die eine oder andere Weise von dem rothen Pigment befreite Säure liefert durch nochmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser bei Gegenwart von wenig Thierkohle blendend weisse Nadeln, die chemisch reine Hippursäure sind. Dieselbe ist vollständig geruchlos und von stark saurem Geschmack. In kaltem Wasser, Alkohol und Aether ist sie schwer löslich, in heissem Wasser und Alkohol löst sie sich in sehr bedeutender Menge, beim Erkalten daraus in rhombischen Prismen anschiessend. Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol nehmen weder in der Kälte, noch beim Erwärmen Hippursäure auf.

Die bei 100^o getrocknete Säure schmilzt constant bei

¹⁾ Gössmann, Ann. Chem. Pharm. 99, 373.

²⁾ Hutstein, Chem. Jahresber. 4, 458.

246 Conrad: Beiträge zur Kenntniss der Hippursäure

187,5°, nicht bei 180—140°, wie Limpricht und Uslar¹⁾ irrtümlich angeben. Höher erhitzt, zersetzt sie sich unter Bildung von Benzoësäure, Blausäure und Benzocnitril.¹⁾ Ein, wenig Benzoësäure enthaltender, schwarzer, harzartiger Körper bleibt zurück.

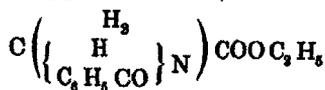
Man könnte erwarten, dass die Hippursäure als Amidosäure eben so wohl mit Basen, wie mit Säuren Salze liefere. Verbindungen letzterer Art existiren jedoch nicht, durch den Eintritt des Radicals der Benzoësäure in die Amidogruppe des Glycocolls sind die basischen Eigenschaften dieser Gruppe vollständig neutralisirt.

Es gelingt in der That auf keine Weise, Salze der Hippursäure mit Essigsäure, Salzsäure oder Schwefelsäure darzustellen; auch das für Amidosäuren sonst sehr charakteristische Platindoppelsalz konnte nicht gewonnen werden.

Verbindungen der Hippursäure mit Basen hingegen sind in grosser Menge bekannt; sie reagiren vollkommen neutral, krystallisiren meist schön und zeigen ausserordentliche Beständigkeit; nur das Ammoniumsalz, dargestellt durch Versetzen einer Lösung von Hippursäure in alkoholischem Ammoniak mit Aether, macht hiervon eine Ausnahme: es zerfällt schon beim Aufbewahren in seine Componenten.

Digerirt man die hippursäuren Alkalien mit Bromäthyl, oder lässt man Hippursäure in alkoholischer Lösung²⁾ längere Zeit an einem warmen Ort stehen, so erhält man

Hippursäureäthyläther.



Vorteilhafter verfährt man zur Darstellung dieses Körpers so, dass man in eine schwach erwärmte Lösung

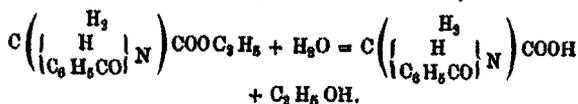
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 88, 198.

²⁾ Liebig, Ann. Chem. Pharm. 65, 350.

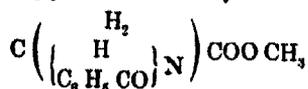
von Hippursäure in Alkohol Salzsäuregas leitet.¹⁾ Ist die Flüssigkeit damit gesättigt, so verdampft man auf dem Wasserbade den überschüssigen Alkohol. Der dickflüssige Rückstand mit Wasser und kohlensaurem Natron gewaschen, erstarrt zu einer festen, krystallinischen Masse. Löst man dieselbe in viel kochendem Wasser, so erhält man beim Erkalten lange, weisse, seideglänzende Nadeln, den reinen Aether darstellend.

Sie sind geruchlos, schmecken scharf und fühlen sich fettig an. Von Alkohol, Aether und siedendem Wasser werden sie in grosser Menge aufgenommen, in kaltem Wasser sind sie unlöslich.

Beim Erwärmen auf 60,5° schmelzen sie; über 180° erhitzt, destilliren sie unter theilweiser Zersetzung; sucht man den reinen Aether mit Wasserdämpfen überzutreiben, so spaltet er sich in Hippursäure und Aethylalkohol:



Hippursäuremethyläther,



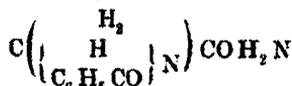
auf entsprechende Weise, wie der Aethyläther gewonnen²⁾, krystallisirt ebenfalls in langen, weissen, geruchlosen Prismen. Aus einer Lösung in Alkohol oder Holzgeist lässt er sich durch kaltes Wasser fällen. In siedendem Wasser und Aether ist er leicht löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 80,5°; er ist nicht ohne Zersetzung destillirbar.

Durch vorsichtiges Behandeln der Hippursäureäther mit alkoholischer Kalilauge erhält man die betreffenden Alkohole und hippursäures Kalium, welches auf Zusatz von Salzsäure schneeweisse Prismen der reinen Säure liefert.

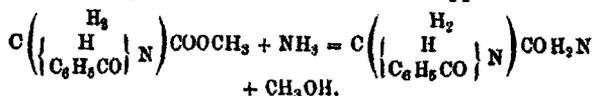
¹⁾ Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. 31, 143.

²⁾ Jaquemin und Schlagdenhauffen, Ch. Jahresber. 10, 368.

Hippuramid.



Bei längerem Stehenlassen einer Lösung von Hippursäureäthyl oder -Methyl-Aether¹⁾ in alkoholischem Ammoniak, oder auch beim Erwärmen der Aether mit concentrirtem wässrigen Ammoniak bildet sich Hippuramid.



Durch Abdampfen des Lösungsmittels erhält man dasselbe in kurzen dicken Krystallen.

Versuche, das Hippuramid durch Erwärmen des hippursäuren Ammoniums darzustellen, führten zu keinem günstigen Resultate, da sich dieses Salz sehr leicht in Ammoniak und Hippursäure zurückverwandelt.

Selbst wenn man den Process so leitet, dass man über Hippursäure in einer Retorte im Oelbade bei 150—160° trocknes Ammoniak gehen lässt, mithin eine Rückbildung des hippursäuren Ammoniums unmöglich macht, ist die Ausbeute an Hippuramid noch keine gute zu nennen.

Löst man den roth gefärbten geschmolzenen Retorteninhalt in wenig siedendem Wasser, filtrirt von beigemengtem Harz ab und lässt erkalten, so scheidet sich etwas Benzoesäure und nur ein ganz geringer Theil Hippuramid ab. Die überstehende Flüssigkeit lässt auf Zusatz von Natronlauge einen weissen Körper fallen, der durch die Analyse ebenfalls als Hippuramid erkannt wurde.

Analyse:

0,3576 Grm. Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,7941 Grm. CO₂, entsprechend 60,6% C, berechnet 60,7% C.

0,1931 Grm. H₂O „ „ 6,0 „ H „ 5,6 „ H.

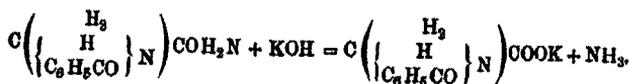
0,2413 Grm. Substanz mit Natronkalk geglüht gaben 0,03799 Grm. Stickstoff als Ammoniak ab, welches durch Titiren bestimmt wurde. Daraus berechnet 15,75% N statt 15,73%.

¹⁾ Jaquemin u. Schlagdenhauffen, Ch. Jahresber. 10, 368.

In dem vom Hippuramid befreiten stark alkalischen Filtrat scheiden sich beim Ansäuern Nadeln von Hippursäure aus. Es ist dadurch bewiesen, dass der Retorteninhalte nach beendeter Reaction zum grössten Theil aus einer Verbindung von Hippursäure mit Hippuramid besteht. Dieses verhindert die weitere Einwirkung des Ammoniaks auf noch vorhandene Hippursäure, so dass darin der Grund für die schlechte Ausbeute an Hippuramid zu suchen ist.

In kaltem Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich, lässt sich das Hippuramid aus heissem Wasser und Alkohol leicht umkrystallisiren. Für sich erhitzt, schmilzt es bei 183° und sublimirt dann unter Zersetzung und Hinterlassung eines kohligen Rückstandes.

Beim Kochen mit Alkalien geht es unter Ausgabe von Ammoniak in Hippursäure über.



Das Hippuramid ist, trotzdem es zwei Amidgruppen enthält, nur eine schwache Base. Mit Säuren vereinigt es sich schwer; doch gelingt es, durch Auflösen von Hippuramid in heisser concentrirter Salzsäure die salzsaure Verbindung darzustellen. Sie krystallisirt in langen weissen Nadeln, zerfällt aber, von der überschüssigen Säure befreit, schon beim blossen Stehen an der Luft oder beim Lösen in siedendem Wasser in ihre Componenten.

Versetzt man eine Lösung von Hippuramid in Salzsäure mit Platinchlorid, so erhält man nach einiger Zeit Krystalle von Platinsalmiak, während sich in der Flüssigkeit freie Hippursäure nachweisen lässt. Das Platindoppelsalz des Hippuramids scheint sich nicht besonders leicht zu bilden, da Hippuramid in saurer Lösung wenig beständig ist.

Es war interessant, zu versuchen, ob das Hippuramid durch vorsichtiges Erhitzen über seinen Schmelzpunkt hinaus unter Austritt von Wasser Hippursäurenitril liefern würde. Dies ist jedoch nicht der Fall; es tritt

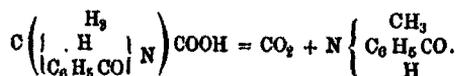
250 Conrad: Beiträge zur Kenntniss der Hippursäure

vielmehr wenig über 200° Zersetzung ein unter Bildung kohligter Produkte.

Die Anwendung Wasser entziehender Mittel, als des Phosphorsäureanhydrids und des Chlorzinks, so wie trockner Salzsäure, ist ebenfalls wenig empfehlenswerth. Sie alle wirken zu energisch und veranlassen, mit Hippuramid zusammen erwärmt, vollständiges Zerfallen desselben. Im Rückstand findet sich nach beendeter Reaction stets viel Ammoniak, an Phosphor- oder Salzsäure gebunden.

Glycocollamid verhält sich gegen diese Reagentien ganz ähnlich; ein Nitril der Amidoessigsäure konnte deshalb bisher ebenfalls nicht dargestellt werden.

Glycocoll zerfällt bei der trocknen Destillation für sich oder unter Zusatz von Aetzkalk in Methylamin und Kohlensäure. Man kann erwarten, dass Hippursäure unter ähnlichen Verhältnissen eine Spaltung in Kohlensäure und Benzoylmethylamin erleide.



Jedoch weder beim Erhitzen der reinen Säure für sich, wie schon oben erwähnt, noch bei Gegenwart von Aetzkalk tritt eine derartige glatte Zersetzung ein. Wird Hippursäure mit Kalkhydrat innig gemischt und in einer Retorte im Oelbad auf 260° erwärmt, so entweicht Ammoniak und Benzonitril¹⁾, während der Rückstand aus wenig Kohle, viel benzoë- und kohlensaurem Calcium besteht.

Bei Anwendung von Natronkalk oder Aetzbaryt statt Kalkhydrat, bilden sich dieselben Reactionsprodukte, nur mit dem Unterschied, dass in letzterem Falle der Retorteninhalte reich an Cyanbarium ist.

In anderer Weise verläuft der Process beim Erhitzen von Hippursäure mit einem bedeutenden Ueberschuss von Aetzbaryt, wie schon Kraut¹⁾ angegeben.

Bei einem Versuche, zu welchem auf 3 Theile des

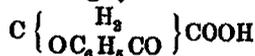
¹⁾ Kraut, Ch. Jahresber. 16, 348.

letzteren 1 Theil Hippursäure verwendet wurde, trat als Destillat Benzol auf. Das entweichende Gasgemisch bestand aus 90 Proc. Ammoniak und 10 Procent Methylamin. Im Rückstand liess sich jedoch keine Spur von Cyanbarium, wohl aber viel Kohlensäure und Benzoëssäure nachweisen.

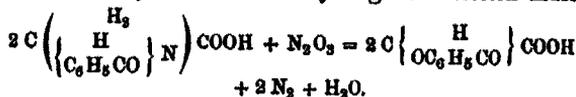
Unterwirft man hippursaures Calcium oder Barium mit einem Ueberschuss der Oxyde dieser Metalle der trocknen Destillation, so bedarf es zur Zersetzung des Gemisches einer Temperatur von über 300°, weshalb diese Salze in einem Retörtchen im Metallbad erhitzt wurden. Auch hierbei destillirt Benzotrinitril über, während Ammoniak weggeht. Im Rückstand findet sich jedoch nach vollendeter Reaction kein benzoësaures Salz mehr, da dasselbe der hohen Temperatur wegen eine Zersetzung in kohlen-saures Salz und Benzophenon erlitten hat, welches in schönen rhombischen Tafeln sublimirt ist.

Das abweichende Verhalten der Hippursäure gegenüber der Amidoessigsäure in diesem Punkte erklärt sich wohl dadurch, dass ein Körper, wie das Benzoylmethylamin, wenn er überhaupt existenzfähig ist, bei hohen Temperaturen sicher leicht zerfallen wird. Merkwürdig bleibt nur, dass unter seinen Zersetzungsprodukten nicht in erster Linie Methylamin, sondern Ammoniak auftritt.

Benzoglycolsäure.



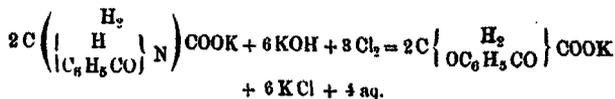
Sehr wichtig für die Bestätigung der Annahme, dass Hippursäure ein einfaches Derivat der Amidoessigsäure sei, ist ihr Verhalten gegen salpetrige Säure. Die Amidosäuren der Fettsäurereihe, mit diesem Reagens behandelt, gehen mit besonderer Leichtigkeit unter Abgabe ihres Stickstoffs in Oxyssäuren über. Die Hippursäure würde mithin ein Benzoylderivat der Oxyessigsäure liefern müssen:



Strecker¹⁾, dem wir die erste Darstellung und ausführliche Beschreibung dieses Körpers, der Benzoglycolsäure, verdanken, hat behufs ihrer Gewinnung einen Strom von Stickoxyd in mit concentrirter Salpetersäure zu einem Brei verriebene Hippursäure geleitet. Die Reaction vollzieht sich langsam und es ist schwer, die Beendigung derselben zu erkennen. Salpetrige Säure statt Stickoxyd anzuwenden ist wenig rüthlich, da sie in der Kälte nicht reagirt, in der Wärme aber Nitroprodukte erzeugt.

Auch das sonst in vielen Fällen benutzte Verfahren²⁾, Amidverbindungen bei Gegenwart von Schwefelsäure mit salpetrigsaurem Kalium in die Oxyverbindungen überzuführen, wurde bei der Hippursäure von mir ohne Erfolg versucht. Salpetrigsaures Kalium, in genügender Menge zu einer mit Schwefelsäure versetzten wässrigen Hippursäurelösung gegeben, bewirkt weder in der Kälte, noch beim Erhitzen eine Entwicklung von Stickstoff.

Sehr leicht hingegen gelingt es, die Oxydation der Amidogruppe der Hippursäure zu bewerkstelligen, dadurch, dass man unterchlorigsaure Alkalien dazu verwendet. Die Methode rührt von Gössmann³⁾ her. Der Process verläuft sehr glatt, so dass die Ausbeute an Benzoglycolsäure wirklich ausgezeichnet ist.



Es wurden in der Regel 30 Grm. rohe, nur durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigte Hippursäure in 500 Cc. Lauge, welche 50 Grm. Aetzkali enthielt, gelöst und in einer Portion verarbeitet, indem in die braune Flüssigkeit unter Abkühlen mit Eiswasser langsam Chlor geleitet wurde.

Nach einiger Zeit beginnt eine lebhafte Gasentwicklung von Stickstoff, während die Lösung gleichzeitig eine

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 68, 54; 80, 19.

²⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 8, 1074.

³⁾ Gössmann, Ann. Chem. Pharm. 99, 151.

helle Farbe annimmt. Nach mehrstündigem Einleiten von Chlor steigen keine Bläschen mehr auf; die Reaction ist dann beendet.

Man neutralisirt jetzt das noch in bedeutendem Ueberschuss vorhandene Alkali genau mit Salzsäure, filtrirt von ausgeschiedenen Unreinigkeiten ab und verdampft die sehr verdünnte, klare Lösung auf den sechsten Theil ihres Volums. Etwa noch vorhandenes unterchlorigsaures Alkali geht dabei in chloresaures Salz über, ohne auf die Benzoglycolsäure zu wirken. Nach dem Erkalten wird der Rückstand mit Salzsäure übersättigt, wobei sich Benzoglycolsäure als weisser Krystallbrei ausscheidet. Man saugt die Mutterlauge von demselben ab, wäscht ihn mit kaltem Wasser aus und krystallisirt schliesslich aus siedendem Wasser um. Das so erhaltene Produkt bildet schneeweisse Prismen. Seine Eigenschaften lassen leicht erkennen, dass es mit der von Strecker auf andere Weise gewonnenen Säure identisch ist. Es löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether; mit wenig Wasser erwärmt, schmilzt es.

Eine Analyse der Benzoglycolsäure wurde nicht ausgeführt, da dieselbe wegen Uebereinstimmung der Zahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff mit denen der Hippursäure keinen Schluss auf die Abwesenheit letzterer gestattet. Das Fehlen von Stickstoff, so wie die leichte Zersetzbarkeit in Benzoesäure und Oxyessigsäure lassen keinen Zweifel aufkommen, dass der Körper Benzoglycolsäure ist. Sein Schmelzpunkt liegt dem der Benzoesäure sehr nahe.

Noch will ich erwähnen, dass wenn man weniger Aetzkali anwendet, als die Gleichung, durch die wir den Process der Darstellung der Benzoglycolsäure versinnlichen können, erfordert, wenn mithin die Lösung sauer wird, ehe alle Hippursäure zersetzt ist, sich ein schweres, in fortwährender Selbstzersetzung begriffenes Oel abscheidet. Dass dasselbe nicht, wie Gössmann¹⁾ meint, ein gechlortes Produkt der Benzoesäure ist, kann wegen der Beständig-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 90, 188.

keit der Chlorbenzoesäuren nicht wohl angenommen werden. Das fortwährende Aufsteigen von Gasblasen aus dem üligen Körper, so wie sein gänzliches Verschwinden nach mehrtägigem Stehen mit Wasser, wie besonders auch der zu Thränen reizende Geruch machen es vielmehr wahrscheinlich, dass er Chlorstickstoff ist. Die Bedingungen zu seiner Bildung: nascirender Stickstoff und überschüssiges Chlor sind bei obigem Process vorhanden.

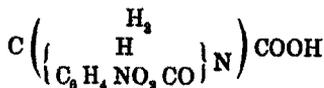
Die bisher betrachteten Derivate der Hippursäure sind unter Umständen gebildet, wo das Radical Benzoyl intact geblieben ist; sie sind ausnahmslos Abkömmlinge einer substituirten Amidoessigsäure.

Es leuchtet ein, dass durch Ersatz der Wasserstoffatome des Benzoyl durch einwerthige Elemente oder Radicale die Zahl der Hippursäurederivate noch bedeutend zunimmt.

Im Allgemeinen ist die Einwirkung von Halogenen auf Hippursäure noch wenig untersucht; es mag dies darin seinen Grund haben, dass Chlor, Brom und Jod bei ihrer Einwirkung leicht Gemische von Mono- und Disubstitutionsprodukten bilden, aus welchen schwer reine Körper zu isoliren sind.

Durch Synthese ist noch keine Chlor-, Jod- oder Bromhippursäure dargestellt.

Nitrohippursäure.



Leichter, als durch Halogene, sind die Wasserstoffatome des Benzoyl durch Nitryl zu ersetzen. Bislang sind zwei isomere Mononitrohippursäuren bekannt. Sie sind zuerst nach dem Genuss von Nitrobenzoesäure und Paranitrotoluol im Harn des Menschen aufgefunden worden.

Mit der Gewinnung und Untersuchung der zuerst er-

wähnten Nitrohippursäure haben sich zuerst Bertagnini¹⁾ und Schwanert²⁾ beschäftigt. Sie geben an, dass sie nach vielen Versuchen das Verfahren für gut befanden, 1 Th. Hippursäure in der Kälte in 4 Th. rauchender Salpetersäure zu lösen und unter Vermeidung von Erwärmung ein der Salpetersäure gleiches Volum concentrirter Schwefelsäure zuzusetzen. Nach Verlauf von zwei Stunden soll die Umwandlung vollendet sein. Es darf dann beim Verdünnen mit Wasser nur Trübung, aber kein krystallinischer Niederschlag entstehen.

Trotz vieler genau nach dieser Angabe wiederholter Versuche ist es mir nie gelungen, Nitrohippursäure zu bekommen. Bei Benutzung einer rauchenden Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 und einer concentrirten Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,8 mit Vermeidung jeglicher Temperaturerhöhung wurde durch Wasser, selbst nach mehrstündigem Stehen des Gemisches, bloß unveränderte Hippursäure gefällt.

Da die Anwendung von rother rauchender Salpetersäure nicht rüthlich schien, obwohl dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur die Hippursäure unverändert lässt, so habe ich letztere mit dem von Bertagnini angegebenen Säuregemisch in starke Glasflaschen eingeschlossen, und den Inhalt 4—7 Tage bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen.

Beim Oeffnen der Flaschen ist ziemlicher Druck und Entwicklung von rothen Dämpfen bemerkbar. Auf Zusatz von Wasser erhält man eine klare gelbe Lösung, aus der sich nach mehrtägigem Stehen an einem kühlen Orte Nadeln abscheiden, die leicht als Nitrohippursäure erkannt werden. Dieselben sind, obwohl eine ziemlich gefärbte Hippursäure angewendet worden, vollkommen weiss und liefern beim Neutralisiren mit kohlen-saurem Barium ein in Blättchen krystallisirendes Salz.

0,2490 Grm. desselben, bei 120° bis zu constantem Gewicht getrocknet, gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 78, 100.

²⁾ Daselbst 112, 66.

256 Conrad: Beiträge zur Kenntniss der Hippursäure

0,3373 Grm. CO_2 entspr. 86,9 % C, berechn. 87,0 % C,
0,0062 „ H_2O „ 2,6 „ H „ 2,4 „ H.

0,2503 Grm. der freien Säure, bei 100° getrocknet, lieferten 27 Cc. N bei 9° und 753 Mm. Barom., entspr. 0,03216 Grm. N oder 12,8 % statt 12,5 %.

0,5003 Grm. obigen, bei 120° getrockneten Barytsalzes hinterlassen beim Glühen 0,1683 BaCO_3 , entspr. 23,2 % Ba statt 23,5 % Ba.

Da der Druck als notwendiger Factor für die Bildung von Nitrohippursäure erscheint, so habe ich es für zweckmässig befunden, die nach obiger Vorschrift beschickten Flaschen anstatt mehrere Tage stehen zu lassen, 1—2 Stunden auf 30 — 40° zu erwärmen. In der That ist nach Verlauf dieser Zeit die Umwandlung beendet.

Die Ausbeute an Nitrosäure nach diesem Verfahren kommt etwa der Hälfte der verbrauchten Hippursäure gleich. Aus der Mutterlauge lässt sich noch eine geringe Menge davon gewinnen dadurch, dass man dieselbe mit kohlensaurem Natrium versetzt, bis Trübung eintritt. Bei längerem Stehenlassen scheiden sich ölige Tröpfchen ab, welche später fest werden.

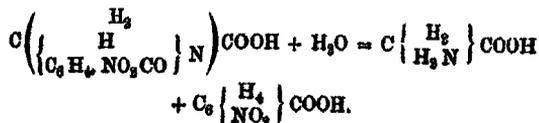
Die Nitrohippursäure mit Aether aus dem Gemisch auszuschütteln, empfiehlt sich nicht, da sie beim Abdampfen des Aethers infolge vorhandener geringer Mengen von Salpeter- und Schwefelsäure leicht Zersetzung erleidet unter Ausgabe rother Dämpfe.

Die Nitrohippursäure krystallisirt in zu Büscheln vereinigten weissen Prismen. Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem. Von Aether und Alkohol wird sie in grosser Menge aufgenommen. Eine heisse wässrige Lösung von Nitrohippursäure wird beim Abkühlen milchig unter Abscheidung öliger Tröpfchen, welche zu Boden fallen und später zu schönen Krystallgruppen erstarren. Aus ihren Salzen wird sie ebenfalls als Oel abgeschieden.

Die reine Nitrohippursäure ist ausserordentlich beständig und schmilzt bei 162° . Sie ist eine starke einbasische Säure und bildet wohl charakterisirte Salze.

Digerirt man sie am Rückflusskühler mehrere Stunden

mit rauchender Salzsäure, so tritt eine Spaltung in Glycocol und Nitrobenzoesäure ein.



Letztere schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser constant bei 141—142° und liefert ein in Wasser sehr schwer lösliches, in Nadeln krystallisirendes Bariumsalz; sie ist mithin Metanitrobenzoesäure.

Eine Analyse des Salzes lieferte folgende Zahlen, welche genügend für die Reinheit desselben sprechen:

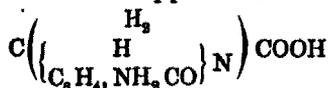
0,3280 Grm. der bis zu constantem Gewicht bei 120° getrockneten Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt,

0,4017 Grm. CO₂ entspr. 85,7% C, berechn. 85,8% C,

0,3899 „ H₂O „ 2,4 „ H, „ 2,1 „ H.

0,3899 Grm. hinterlassen 0,1214 BaCO₃ beim Glühen; dies entspricht 29,1% Ba statt 29,2%.

Amidohippursäure.



Bei längerem Behandeln einer Lösung der Nitrohippursäure in gesättigtem Schwefelammonium mit Schwefelwasserstoff¹⁾ in der Wärme tritt eine Reduction der Nitrogruppe ein. Durch Abdampfen des überschüssigen Schwefelammoniums nach beendeter Reaction und Ansäuern des Rückstandes mit sehr verdünnter Salpetersäure erhält man nach längerem Stehenlassen einen krystallinischen Niederschlag von Amidohippursäure.

Von kaltem Wasser wird sie sehr schwer aufgenommen, leichter von säurehaltigem. Aus Wasser und Alkohol krystallisirt sie bald in Blättchen, bald in Nadeln. Sie reagirt nur schwach sauer, vermag aber noch kohlen-saure Salze zu zersetzen. Mit Säuren vereinigt sie sich

¹⁾ Bertagnini, Ann. Chem. Pharm. 78, 112. — Schwanert, Ann. Chem. Pharm. 112, 59.

258 Conrad: Beiträge zur Kenntniss der Hippursäure

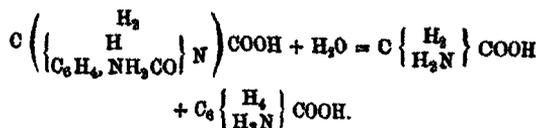
leicht zu zerfliesslichen, kaum krystallinischen Verbindungen, welche am Licht bald braune Farbe annehmen. Der Schmelzpunkt der reinen Amidosäure liegt bei 194°.

Analyse:

0,1982 Grm. der freien Säure gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,4068 Grm. CO₂ entspr. 55,9% C statt 55,6% C,
0,1212 „ H₂O „ 5,2 „ H „ 5,1 „ H.

0,2579 Grm. lieferten 0,04488 Grm. Ammoniak, welches durch Titiren bestimmt wurde. Dies entspricht 0,08698 Grm. N oder 14,3% statt 14,1% N.

Beim anhaltenden Kochen einer Lösung von Amidohippursäure in concentrirter Salzsäure entsteht salzsaures Glycocoll neben salzsaurer Amidobenzoëssäure.



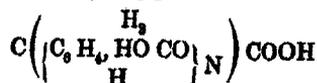
Man gewinnt diese rein, wenn man nach dem Verdampfen der überschüssigen Salzsäure den Rückstand mit Silberoxyd und Wasser digerirt, vom ausgeschiedenen Chlorsilber abfiltrirt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt. Neben Schwefelsilber scheidet sich die in kaltem Wasser schwer lösliche Amidobenzoëssäure in der sehr concentrirten Lösung aus. Man befreit deshalb die Flüssigkeit siedend heiss vom Schwefelsilber. Beim Erkalten des Filtrats krystallisirt die Amidobenzoëssäure in zu kleinen Würzchen gruppirten Nadelchen aus.

Für die Reinheit derselben spricht eben so wohl die unten angeführte Stickstoffbestimmung, als besonders auch die höchst charakteristische Krystallform und der constante Schmelzpunkt von 165°. Diese Merkmale kennzeichnen sie zugleich als Metaamidobenzoëssäure.

Analyse:

0,9105 Grm. Substanz lieferten beim Glühen mit Natronkalk 0,8825 Grm. NH₃, entspr. 10,15% statt 10,2% N.

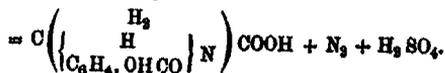
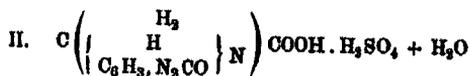
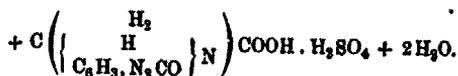
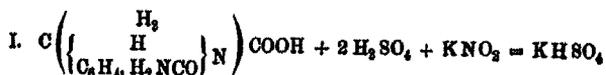
Oxyhippursäure.



Schon Griess¹⁾ hat dargethan, dass Amidohippursäure bei der Einwirkung von salpetriger Säure Diazohippursäure liefert, welche, mit Schwefelsäure verbunden, beim Kochen in wässriger Lösung in Oxyhippursäure übergeht.

Ziemlich glatt verläuft der Process der Ueberführung der Amidohippursäure in die Oxyssäure, wenn man zu einer Lösung der ersteren in sehr verdünnter Schwefelsäure unter Abkühlen die nöthige Menge salpetrigsauren Kaliums setzt, wobei die Flüssigkeit ihre Farbe von weiss in gelb ändert.

Man hat jetzt schwefelsaure Diazohippursäure in Lösung, welche beim Erhitzen unter Abgabe von Stickstoff Oxyhippursäure bildet.

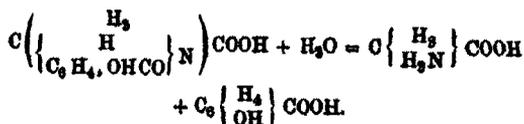


Schüttelt man die braune Flüssigkeit mit Aether aus, so erhält man nach dem Verdampfen desselben kleine, schwach gelb gefärbte Prismen von Oxyhippursäure.

Da mir nur sehr wenig Material hiervon zur Verfügung stand, so habe ich davon abgesehen, eine Analyse dieses Körpers auszuführen; vielmehr die geringe Menge von Oxyhippursäure der Einwirkung concentrirter siedender Salzsäure ausgesetzt.

¹⁾ Ztschr. Ch. Ph. 1862, S. 97. — Ber. Berl. chem. Ges. 1, 190.

Es tritt hierbei eine Spaltung in Glyccoll und Oxybenzoësäure ein.



Letztere kann man nach beendeter Reaction der Lösung leicht mit Aether entziehen.

Die in der Mitte eine Einschnürung zeigenden Krystalle, und besonders der Schmelzpunkt (197°) charakterisiren sie als Metaoxybenzoësäure. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,3104 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt
 0,6919 Grm. CO₂, entspr. 60,8 % C statt 60,9 % C,
 0,1287 „ H₂O, „ 4,6 „ H „ 4,4 „ H.

Die Spaltungsprodukte der Nitro-, Amido- und Oxyhippursäure gehören somit sämmtlich zu den Verbindungen der Oxybenzoësäurereihe.

Sobald ich wieder grössere Mengen von Amidohippursäure dargestellt haben werde, will ich die Eigenschaften der Diazo- und Oxyhippursäure genauer feststellen und versuchen, ob durch eine Reduction der ersteren mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure leicht einfach substituirte Chlor-, Brom- und Jodhippursäuren zu gewinnen sind.

Ueber Chloroplatinite;

von

Dr. L. F. Nilson.¹⁾

Wenn die Chlorosalze des vierwerthigen Platins, wie man aus meinem vorher mitgetheilten Aufsätze ersieht²⁾,

¹⁾ Aus Nova Acta Reg. Soc. Sc. Ups. Ser. 8 vom Verfasser mitgetheilt. (D. Red.)

²⁾ Dies. Journ. [3] 15, 177.

ausführlich untersucht sind, so gilt gerade das Gegentheil von denselben des zweiwerthigen Platins oder den Chloroplatiniten. Von diesen Verbindungen kennt man nur sehr wenige, nämlich Magnus¹⁾ Kaliumsalz, das zuerst von Vauquelin²⁾ erhaltene, später von Peyronne³⁾ näher untersuchte Ammoniumsalz, die Verbindungen von Silber, Barium und Blei, welche von J. Lang⁴⁾ beschrieben sind; überdies ist nur eine Zinkverbindung von Hünefeld⁵⁾ angegeben, welche indessen kein Chloroplatinit sein kann, und endlich machte Kane⁶⁾ einige schwebende Angaben über Zinnverbindungen.

Da man mit Fug hoffen konnte, dass aus der Zusammensetzung dieser Chlorosalze eben so gut wie aus den Chloroplatinaten Aufschlüsse, die Valenz der seltenen Erdmetalle betreffend, zu holen wären, so habe ich die folgende Untersuchung der Chloroplatinite unter dieser Voraussetzung unternommen. Die Salze der meisten Metalle sind dabei untersucht, um ein hinlängliches Vergleichsmaterial zu erhalten.

Ehe ich zur Beschreibung derselben gehe, sei es mir erlaubt, hier einige Erfahrungen über deren Bereitung und einige Bemerkungen über deren allgemeine Eigenschaften voranzuschicken.

Das erforderliche Platindichlorid wurde durch anhaltendes Erhitzen der freien Platichlorosäure $2\text{HCl.PtCl}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ im Sandbade bis auf 300° , in einer flachen Porzellanschale sehr schnell in grösseren Quantitäten dargestellt, das Erhitzen erst dann unterbrochen, wenn das rückständige, lebhaft grüne Platindichlorid das aus dem angewandten Platin berechnete Gewicht angenommen hatte; das noch unzerlegte Platintetrachlorid wurde mit kochendem

1) Pogg. Ann. 14, 241.

2) Ann. ch. phys. [2] 50.

3) Ann. Chem. Pharm. 55, 206.

4) Öfvers. af svenska Vet. Akad. förhandl. 1861, 228, auch dies. Journ. 86, 126.

5) Schweigg. Journ. 60, 197.

6) Dies. Journ. 7, 135.

Wasser ausgezogen. Nachdem das so gereinigte Platindichlorid in warmer concentrirter Chlorwasserstoffsäure gelöst war, blieb das ungeachtet der angewandten hohen Temperatur nur spurenweise vorhandene reducirte Platinmetall zurück. In der so gewonnenen Lösung der freien Säure, welche zweckmässig Platochlorosäure genannt werden kann, waren doch immer einige Procente Platichlorosäure mit Chlorkalium oder Chlorammonium nachweisbar, auch wenn das Kochen des Chlorids mit Chlorwasserstoffsäure im Kohlensäurestrom unternommen war. Dies hat wahrscheinlich darin seinen Grund, dass die freie Platochlorosäure unter Abscheidung von Platin leicht in Platichlorosäure übergeht; wenigstens ist beim Abdampfen der Chloroplatinite bei Gegenwart von viel freier Chlorwasserstoffsäure eine Abscheidung von Platin in Form eines glänzenden Ueberzuges des Glases mehrmals eingetreten, und die freie Säure muss augenscheinlich noch leichter als ihre Salze einer solchen Zerlegung ausgesetzt sein. Indessen ist dies doch für die Reindarstellung der Chloroplatinite von keiner Bedeutung, falls die entsprechenden Chloroplatinate entweder viel schwerer oder viel leichter löslich sind, als die darzustellenden Chloroplatinite, in welchem Falle man die freie, unreine Säure nur mit Oxyden, Hydraten, Carbonaten, Chloriden gerade zu sättigen und dann die überschüssige Chlorwasserstoffsäure durch gelindes Erhitzen auszutreiben hat. Widrigenfalls, und wenn bei Gegenwart der Platichlorosäure die Chloroplatinite in reinem Zustande nicht zu erhalten sind, kann man zwar aus der Mischung beider Chlorosalze die Verunreinigung als Ammonium- oder Kaliumchloroplatinat gerade ausfällen; doch ist dies Verfahren schon deshalb weniger zweckmässig, weil diese Salze in der Lösung bei Weitem nicht unlöslich sind, sondern sich beim Abdampfen derselben allmählich in grösseren Krystallen abscheiden. Man thut deshalb noch besser, die unreine Säure mit einer abgewogenen, aus der angewandten Menge Platindichlorid berechneten Quantität Bariumcarbonat genau zu sättigen, um das leicht und schön krystallisierende

Bariumsalz darzustellen. Da das dabei auch gebildete Bariumchloroplatinat weit löslicher als das Chloroplatinat ist, so bleibt es in der Mutterlauge zurück. Das gewonnene Salz wird durch einmaliges Umkrystallisiren vollkommen rein und liefert durch doppelten Austausch mit den betreffenden Metallsulphaten entweder direct die gewünschten Salze oder auch durch Zerlegung mit einer genau abgepassten Quantität Schwefelsäure die freie reine Platochlorosäure, aus welcher man ohne Schwierigkeit reine Verbindungen bereiten kann.

Auf diese Weise sind alle die unten erwähnten Chloroplatinite dargestellt. Die grosse Mehrzahl derselben ist im Wasser sehr leicht löslich, die meisten zerfliessen an der Luft und nur wenige sind luftbeständig; sie krystallisiren deshalb meistens erst bei grosser Concentration der Lösungen, oft aber in schönen, dunkelrothen, wohl ausgebildeten, grossen und messbaren Krystallen. Nur wenige sind wasserfrei; die meisten enthalten Krystallwasser, oft in bedeutenden Quantitäten, und verlieren gewöhnlich dasselbe oder nur einen Theil davon bei 100°, wobei mehrere Salze in Chloroplatinat und freies Platin zugleich sich spalten. Nur ausnahmsweise geben einige wenige bei dieser Temperatur auch Chlorwasserstoff ab. Dampft man deren Lösungen bei Gegenwart freier Chlorwasserstoffsäure im Wasserbade ab, so geht das Platin bisweilen zum Theil in vierwerthiges Element über; dass diese Zersetzung durch Reduction von Platin und Bildung von Chloroplatinat stattgefunden hat, ist oben schon erwähnt; es bleibt nur übrig anzuführen, dass eine solche Reduction sogar unter dem Recipienten der Luftpumpe beobachtet ist.

A. Verbindungen einwerthiger Metalle.

Kaliumchloroplatinat.



Die Mutterlauge, aus welcher verschiedene zerfliessliche Chloroplatinite, wie von Lithium, Natrium, Magnesium

krystallisirt hatten, lieferte nach Zusatz von Chlorkalium und freiwilligem Verdunsten der Lösung diese von Magnus zuerst erhaltene luftbeständige Verbindung in grossen, prachtvollen, rubinrothen, vierseitigen Prismen, zu deren schon von ihm angegebenen Eigenschaften hier nur hinzuzufügen ist, dass dieselben über Schwefelsäure oder bei 100° ungefähr 1 Proc. Wasser langsam verlieren, welches nicht durch Pressen zwischen Löschpapier entfernt werden kann, und das Decrepitiren der nicht in der erwähnten Weise getrockneten Krystalle beim Erhitzen verursachen.

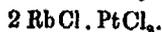
Analyse:

0,609 Grm. bei 100° getrockneten (= 0,6155 Grm. gepressten Salzes verloren bei gelindem Glühen mit Wasserstoff 0,107 Grm. Chlor; aus dem Rückstande zog Wasser 0,217 Grm. Chlorkalium aus, und das zurück bleibende Platin wog 0,285 Grm.

In Procenten wird dies:

	Gefunden.		Berechnet.	
Chlorkalium	35,68	2 KCl	149,3	85,68
Platin	46,80	Pt	198,0	47,35
Chlor	17,57	Cl ₂	71,0	18,97
	100,00		418,2	100,00

Rubidiumchloroplatinit.



Bringt man zu einer Lösung von Chlorrubidium unreine Platochlorosäure, so entsteht alsbald ein krystallinischer Niederschlag der gemischten Chlorosalze, wovon das Chloroplatinat nach dem Eintrocknen im Wasserbade und Ausziehen mit Wasser zurück blieb. Beim Erkalten der Lösung schied sich das Chloroplatinat in kleinen, luftbeständigen, vierseitigen, eigenthümlich roth gefärbten Prismen aus. In reinem kochenden Wasser ist das Salz sehr leicht löslich, in kaltem dagegen löst es sich ziemlich schwer. Nach dem Pressen zwischen Löschpapier behielt es wie das Kaliumsalz ungefähr 2 Proc. Wasser, welches über Schwefelsäure oder bei 100° langsam wegging.

Analyse:

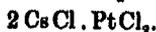
1) 0,781 Grm. bei 100° getrockneten (= 0,808 Grm. gepressten) Salzes verloren beim Erhitzen mit Wasserstoff 0,1095 Grm. Chlor, aus dem Rückstande wurden mit Wasser 0,8715 Grm. Chlorrubidium gelöst und das Platin wog 0,8 Grm.

2) 0,7155 Grm. bei 100° getrockneten (= 0,781 Grm. gepressten) Salzes ergaben ebenso 0,1005 Grm. Chlor, 0,84 Grm. Chlorrubidium und 0,275 Grm. Platin.

Die procentische Zusammensetzung also:

	Gefunden.			Berechnet.	
	1.	2.			
Chlorrubidium	47,57	47,58	2 RbCl	241,8	47,84
Platin	88,41	88,48	Pt	198,0	88,78
Chlor	14,02	14,05	Cl ₂	71,0	18,90
	100,00	100,00		510,8	100,00

Cäsiumchloroplatinit.



Durch doppelte Zersetzung von Bariumchloroplatinit und Cäsiumsulphat wurde eine Lösung erhalten, welche beim Erkalten das Salz in sehr langen und feinen Prismen abschied. Es ist nämlich in kaltem Wasser ziemlich schwer, in warmem dagegen leicht löslich. Verhält sich übrigens wie die Rubidiumverbindung.

Analyse:

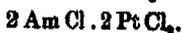
1) 0,648 Grm. bei 100° getrockneten Salzes verloren beim Erhitzen mit Wasserstoff 0,0785 Grm. Chlor und der Rückstand, 0,5695 Grm., lieferte nach dem Ausziehen mit Wasser 0,818 Grm. Platin, und das Gewicht des ausgelösten Chlorcäsiums betrug 0,3575 Grm.

2) 0,5845 Grm. bei 100° getrockneten Salzes gaben ebenso 0,078 Grm. Chlor, 0,5125 Grm. Platin + Chlorcäsium, 0,19 Grm. Platin und 0,8225 Grm. Chlorcäsium.

In Procenten:

	Gefunden.			Berechnet.	
	1.	2.			
Chlorcäsium	55,18	55,18	2 CsCl	387	55,81
Platin	82,71	82,51	Pt	198	82,67
Chlor	12,11	12,81	Cl ₂	71	11,72
	100,00	100,00		606	100,00

Ammoniumchloroplatinit.



Man erhält diese Verbindung, welche schon Vauquelin und nach ihm Peyronne beschreibt, aus der Mutterlauge von anderen sehr leicht löslichen Chlorosalzen nach Zusatz von Chlorammonium. Sie krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten der Lösung theils in langen, schönen, bald abgestumpften, bald zugespitzten vierseitigen Prismen, theils in dünnen Tafeln. Dieses Salz, in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht löslich, hält sich an der Luft unverändert und schliesst, wie die oben angeführten Salze, ungefähr 2 Proc. Wasser ein, welches nicht durch Pressen entfernt werden kann.

Analyse:

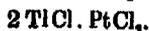
1) 0,711 Grm. bei 100° getrockneten (= 0,728 Grm. gepressten) Salzes ergaben nach dem Glühen 0,3725 Grm. Platin = 0,5061 Grm. Platindichlorid.

2) 0,6665 Grm. bei 100° getrockneten (0,682 Grm. gepressten) Salzes lieferten gegläht 0,3505 Grm. Platin = 0,4762 Grm. Platindichlorid.

Procentisch:

	Gefunden.			Berechnet.	
	1.	2.			
Chlorammonium	[28,82	28,55]	2 Am Cl	107	28,46
Platindichlorid	71,18	71,45	Pt Cl ₂	269	71,54
	100,00	100,00		376	100,00

Thalliumchloroplatinit.



Diese Verbindung schlägt sich beim Vermischen warmer Lösungen von Thalliumsulphat und einem der schon angeführten Salze in Gestalt einer voluminösen, krystallinischen Fällung von der Farbe des hydratischen Schwefelmangans nieder. Auch in kochendem Wasser ist das Salz so schwer löslich, dass die Mutterlauge nur schwach gelblich gefärbt war; von viel siedendem Wasser wird es indessen aufgenommen und krystallisirt beim Erkalten in

deutlicheren Krystallen, die bei Vergrößerung sich als feine Prismen zeigten.

Analyse:

1) 0,561 Grm. bei 100° getrockneten Salzes verloren bei vorsichtigem Erhitzen in Wasserstoff 0,055 Grm. Chlor, und gaben dann durch Ausziehen mit kochendem Wasser 0,359 Grm. Chlorthallium und 0,147 Grm. Platin.

2) 0,509 Grm. getrockneten Salzes verloren beim Erhitzen mit Wasserstoff 0,0485 Grm. Chlor; der Rückstand wurde dann nach vorsichtigem Glühen mit Schwefelsäure als 0,477 Grm. Thalliumsulphat + Platin gewogen und daraus nahm Wasser 0,3455 Grm. Sulphat = 0,3284 Grm. Chlorid auf, das Gewicht des Platins betrug also 0,132 Grm.

In Procenten:

	Gefunden.			Berechnet.	
	1.	2.			
Thalliumchlorid	68,99	64,53	2 Tl Cl	479	64,04
Platin	26,21	25,94	Pt	198	26,47
Chlor	9,80	9,53	Cl ₂	71	9,49
	100,00	100,00		748	100,00

Natriumchloroplatinite.



Sättigt man die unreine Platochlorosäure mit Natriumcarbonat, dampft zur Trockne ein und löst den Rückstand im Wasser, so krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten zuerst ein Salz in orangerothern, vierseitigen Prismen mit schiefen Endflächen, welches aus Natriumchloroplatinat besteht. Erst nachdem diese Verbindung sich vollkommen abgeschieden hatte, fing das weit löslichere Chloroplatinite an zu krystallisiren. Die Krystalle sind kleine, dunkelrothe, schiefe vierseitige Prismen mit schiefen Endflächen. An feuchter Luft zerfließen sie ein wenig, verwittern aber an trockner und nehmen dabei Rosafarbe an. Bei 100° schmilzt das Salz und giebt dabei sein Krystallwasser, aber nur sehr langsam, ab; im Wasser löst es sich ausserordentlich leicht.

Analyse:

1) 0,8985 Grm. gepressten Salzes erlitten bei 100° einen Verlust von 0,0555 Grm. Wasser und beim Erhitzen in Wasserstoff von 0,067 Grm. Chlor und ergaben dann 0,361 Grm. Chlornatrium + Platin; nach Ausziehen mit Wasser blieben davon 0,1635 Grm. Platin zurück; das Chlornatrium wog also 0,0975 Grm.

2) 0,508 Grm. lieferten ebenso 0,074 Grm. Wasser, 0,085 Grm. Chlor, 0,344 Grm. Chlornatrium + Platin, 0,216 Grm. Platin und 0,126 Grm. Chlornatrium.

In Procenten:

	Gefunden.		Berechnet.	
	1.	2.		
Chlornatrium	25,48	25,45	2 NaCl 117	25,55
Platin	42,68	42,94	Pt 198	42,28
Chlor	17,47	18,90	Cl ₂ 71	15,50
Wasser	14,47	14,71	4 H ₂ O 72	15,72
	100,00	100,00	458	100,00

Die weniger genaue Uebereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Werthen in Wasser und Chlor findet ihre hinlängliche Erklärung in der Schwierigkeit, mit welcher das bei 100° geschmolzene Salz sein Wasser abgibt. Offenbar hielt das analysirte Material bei dieser Temperatur noch ungefähr 1 Proc. Wasser zurück, weshalb der Wassergehalt auch zu klein, der Chlorgehalt zu gross gefunden ist.

Lithiumchloroplatinite.



Dieses Chloroplatinite erhält man aus der unreinen Chlorosäure nach deren Sättigung mit Lithiumcarbonat, Eintrocknen im Wasserbade und freiwilligem Verdunsten der Lösung des Rückstandes; das Chloroplatinat bleibt als leichter löslich in der Mutterlauge zurück. Das Salz krystallisirt in feinen, oft mehrere Centimeter langen, vierseitigen Prismen mit schiefen Endflächen und von dunkelrother Farbe mit grünem Reflex, ungefähr von dem Aussehen des Kaliumpermanganats. Im Wasser ist es sehr leicht löslich und an der Luft etwas zerfließlich. Bei 100° getrocknet bleibt es unverändert.

Analyse:

1) 0,5205 Grm. bei 100° getrockneten Salzes verloren beim Erhitzen in Wasserstoff 0,202 Grm. Wasser und Chlor und gaben einen Rückstand, woraus Wasser 0,0965 Grm. Chlorlithium auslösete, 0,322 Grm. Platin hinterlassend.

2) 0,4975 Grm. bei 100° getrockneten Salzes verloren beim Glühen in Wasserstoff 0,198 Grm. Wasser + Chlor; der Rückstand bestand aus 0,098 Grm. Chlorlithium und 0,2115 Grm. Platinmetall.

In Procenten werden diese Zahlen:

	Gefunden.		Berechnet.	
	1.	2.		
Chlorlithium	18,54	18,79	2 Li Cl	65 19,89
Platin	42,95	42,51	Pt	198 42,86
Chlor	} 38,81	} 38,70	Cl ₂	71 15,87
Wasser			6 H ₂ O	108 28,88
	100,00	100,00	462	100,00

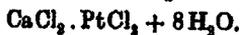
Silberchloroplatinitt.



Diese Verbindung fällt, wie Lang gezeigt hat, als amorpher Niederschlag von der Farbe des hydratischen Schwefelmangans nieder, wenn man Silbernitrat mit einer Lösung von Kaliumchloroplatinitt mischt. Bei genug Silbersalz ist die Mutterlauge platinfrei. Im Wasser ist das Salz auch beim Kochen unlöslich, siedende Chlorwasserstoffsäure zieht dagegen alles Platindichlorid leicht aus.

B. Verbindungen zweiwerthiger Metalle.

Calciumchloroplatinitt.



Versuche, dieses Salz durch Sättigung der unreinen Chlorosäure mit Kalk zu erhalten, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Die beiden gemischten Chlorosalze scheinen nämlich von ungefähr derselben Löslichkeit im Wasser zu sein. Es wurde darum reine Platochlorosäure aus Bariumchloroplatinitt zuerst dargestellt und nach der Sättigung derselben mit Kalk und Verdunsten der Lösung

über Schwefelsäure das reine Calciumsalz erhalten. Es krystallisirt in dünnen, biegsamen, schiefe vierseitigen Tafeln. An feuchter Luft deliquescirt das Salz bald, verwittert aber über Schwefelsäure und nimmt dabei eine rosaroth Farbe an. Bei 100° schmilzt es, verliert dabei langsam 5 Mol. seines Krystallwassers, zerfällt aber zugleich in Chloroplatinat und metallisches Platin, wovon der Rückstand grau gefärbt wird.

Analyse:

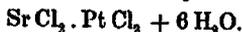
1) 0,5665 Grm. gepressten Salzes verloren bei 100° 0,097 Grm. Wasser und beim Erhitzen in Wasserstoff noch 0,127 Grm. Wasser und Chlor; aus dem Rückstande zog Wasser 0,1205 Grm. Chlorcalcium aus und 0,919 Grm. Platin blieben zurück.

2) 0,6095 Grm. Salz verloren ebenso bei 100° 0,105 Grm. Wasser, beim Glühen in Wasserstoff 0,1385 Grm. Wasser und Chlor und ergaben dann 0,1325 Grm. Chlorcalcium nebst 0,2835 Grm. Platin.

Die procentische Zusammensetzung des Salzes wird:

	Gefunden.		Berechnet.	
	1.	2.		
Chlorcalcium	21,65	21,74	CaCl ₂	111 21,18
Platin	38,10	38,31	Pt	198 37,79
Chlor	22,82	22,72	Cl ₂	71 13,55
Wasser			8 H ₂ O	54 10,80
Wasser	17,43	17,23	5 H ₂ O	90 17,18
	100,00	100,00		524 100,00

Strontiumchloroplatinat.



Aus denselben Gründen, welche bei dem Calciumsalze erwähnt sind, musste auch dies Salz mit reiner Platochlorosäure dargestellt werden. Dieselbe wurde mit einer genau abgewogenen Quantität wasserhaltigen Strontiumchlorids gesättigt und dann im Wasserbade eingetrocknet. Beim Verdunsten der Lösung des Rückstandes über Schwefelsäure schoss das Chloroplatinat in schiefe vierseitigen dünnen Tafeln an. Es löst sich sehr leicht in Wasser, deliquescirt bald an feuchter Luft, verwittert aber beim Aufbewahren

über Schwefelsäure. Bei 100° schmilzt es und giebt $\frac{2}{3}$ seines Wassergehalts ab.

Das Resultat der Analyse ist folgendes:

1) 0,7285 Grm. gepressten Salzes verloren bei 100° 0,098 Grm. Wasser, beim Erhitzen in Wasserstoff 0,143 Grm. Wasser + Chlor und gaben aus dem Rückstande, nachdem mit Wasser 0,2185 Grm. Chlorstrontium aufgelöst waren, 0,269 Grm. Platin.

2) 0,786 Grm. gepressten Salzes verloren bei 100° 0,105 Grm. Wasser, bei schwachem Glühen mit Wasserstoff 0,1555 Grm. Wasser + Chlor, nach Auskochen mit Wasser 0,2345 Grm. Chlorstrontium, worauf das rückständige Platin 0,291 Grm. wog.

In Procenten:

	Gefunden.		Berechnet.	
	1.	2.		
Chlorstrontium	29,99	29,84	SrCl ₂	158,5 29,59
Platin	36,98	37,02	Pt	198,0 36,98
Chlor	19,68	19,78	Cl ₂	71,0 13,26
Wasser			2 H ₂ O	36,0 6,72
Wasser	13,45	13,36	4 H ₂ O	72,0 13,45
	100,00	100,00		585,5 100,00

Bariumchloroplatinat.



Wie oben schon erwähnt, lässt sich dieses Chloroplatinat aus der von Platichlorosäure verunreinigten Platichlorosäure gut darstellen, da das Chloroplatinat als leichter löslich in der Mutterlauge bleibt¹⁾. Das Salz, welches Lang schon untersucht hat, krystallisirt in langen, schieferseitigen Prismen, die gewöhnlich zugespitzt, seltener abgestumpft sind. An der Luft beständig, verliert es $\frac{2}{3}$ seines Wassers bei 100°, ohne zu zerfallen. Dieses Salz,

¹⁾ Die Angabe von Lang, dass aus einem Gemisch von Chlorbarium und Bariumchloroplatinat das erstere zuerst anschießt, hat sich nicht völlig bewährt. Bei Ueberschuss von Chlorbarium sind im Chlorosalze immer Krystalle von Chlorbarium eingemischt. Um der beschwerlichen Scheidung der verschiedenen Krystalle durch Auslesen zu entgehen, thut man deshalb am besten, wenn man die unreine Säure nur mit der genau berechneten Menge Bariumcarbonat sättigt, eher zu wenig als zu viel davon verwendend.

welches in Wasser sehr leicht löslich ist, wurde in grösseren Quantitäten bereitet, um durch doppelten Austausch mit Sulphaten zur Darstellung anderer Chloroplatinite angewandt zu werden.

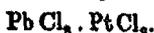
Folgende analytische Bestimmungen sind unternommen, um dasselbe mit der von Lang beschriebenen Verbindung zu identificiren:

0,6 Grm. gepressten Salzes verloren bei 100° 0,045 Grm. Wasser, ferner bei gelindem Glühen in Wasserstoff 0,097 Grm. Wasser + Chlor und ergaben dann einen Rückstand von Chlorbarium und Platin, woraus Wasser, 0,222 Grm. Metall hinterlassend, 0,288 Grm. Chlorbarium auszog.

Diese Werthe betragen in Procenten:

	Gefunden.	Berechnet.	
Chlorbarium	39,38	Ba Cl ₂	208 39,17
Platin	37,00	Pt	198 37,29
Chlor	16,17	Cl ₂	71 13,37
Wasser		H ₂ O	18 3,39
Wasser	7,50	2 H ₂ O	36 6,78
	<hr/> 100,00		<hr/> 581 100,00

Bleichloroplatinit.



Auch dieses Salz ist von Lang untersucht und beschrieben. Es bildet nach ihm einen amorphen, hellrothen, dem hydratischen Schwefelmangan ähnlichen Niederschlag, welchem kaltes Wasser kein Chlorblei entzieht; siedendes Wasser verursacht dagegen langsame Zersetzung.

Berylliumchloroplatinit.



Nach der Sättigung unreiner Platochlorosäure mit Berylliumcarbonat, Abdampfen der Lösung zur Trockne im Wasserbade, Ausfällen der Plati chlorosäure als Ammoniumchloroplatinat und Verdunsten des Filtrats über Schwefelsäure, krystallisirt die Berylliumverbindung, aber erst bei sehr grosser Concentration, in schönen, rubinrothen,

rhomboëderähnlichen Krystallen. An feuchter Luft zerfließt das Salz binnen Kurzem, ist aber an trockner Luft unveränderlich. Im Wasser löst es sich in allen Verhältnissen. Erhitzt man es bei 100°, so entweicht mit dem Wasser auch reichlich Chlorwasserstoffsäure.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

1) 0,7805 Grm. gepressten Salzes gaben nach dem Glühen in Wasserstoff einen aus Beryllerde und Platin bestehenden Rückstand von 0,8965 Grm., woraus 0,0485 Grm. Beryllerde = 0,0177 Grm. Beryllium nach dem Schmelzen mit Kaliumbisulphat sich ausziehen liess; das Platin wog nämlich nachher 0,848 Grm.

2) 0,7185 Grm. gepressten Salzes gaben ebenso 0,3655 Grm. Beryllerde + Platin, 0,0475 Grm. Beryllerde = 0,0178 Grm. Beryllium und 0,818 Grm. Platin.

Dem zufolge wird die procentische Zusammensetzung:

	Gefunden.		Berechnet.	
	1.	2.		
Beryllerde + Platin	50,80	50,87	BeO + Pt	228,2 50,80
Beryllium	2,26	2,41	Be	9,2 2,08
Platin	44,59	44,26	Pt	198,0 45,08
Chlor	—	—	Cl ₄	142,0 32,33
Wasser	—	—	5 H ₂ O	90,0 20,50
				<hr/> 489,2 100,00

Magnesiumchloroplatinitt.



Diese Verbindung wurde wie das Berylliumsalz erhalten. Ist Chloroplatinat eingemischt, so krystallisiren beide Chlorosalze gleichzeitig. Für die Analyse wurde das Chloroplatinitt deshalb aus dem Bariumsalze und Magnesiumsulphat bereitet. Es schießt in schiefer vierseitigen oder unregelmässig sechsseitigen Tafeln an. In der Luft ist das Salz ziemlich beständig, löst sich sehr leicht im Wasser und giebt bei 100° nur hygroskopische Feuchtigkeit, aber kein Krystallwasser ab.

Bei dessen Analyse wurden folgende Werthe erhalten:

1) 0,5495 Grm. bei 100° getrockneten Salzes gaben nach der Reduction mit Wasserstoff und Abtreiben mit Schwefelsäure 0,371 Grm. Magnesiumsulphat + Platin, wovon Wasser 0,1485 Grm. Magnesiumsulphat, 0,1186 Grm. Chlormagnesium entsprechend, lösete, denn das übrige Platin wog 0,2275 Grm., 0,3091 Grm. Platindichlorid entsprechend.

2) 0,504 Grm. bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,3435 Grm. Magnesiumsulphat + Platin, wovon 0,129 Grm. Magnesiumsulphat = 0,1021 Grm. Chlormagnesium und 0,2145 Grm. Platin, 0,2914 Grm. Platindichlorid entsprechend, waren.

Aus diesen Zahlen geht folgende procentische Zusammensetzung hervor:

	Gefunden.		Berechnet.	
	1.	2.		
Magnesiumsulphat + Platin	67,52	68,16	MgSO ₄ + Pt	818 67,87
Chlormagnesium	20,67	20,26	MgCl ₂	95 20,18
Platindichlorid	56,25	57,82	PtCl ₂	269 56,99
Wasser	[23,08	21,92]	6 H ₂ O	108 22,86
	100,00	100,00		472 100,00

Manganchloroplatinit.



Durch doppelten Austausch zwischen Bariumchloroplatinit und Mangansulphat dargestellt, krystallisirt dieses Salz in derselben Form wie die Magnesiumverbindung. Es verhält sich übrigens auch wie diese, verliert aber bei 100° $\frac{2}{3}$ seines Krystallwassers oder 4 Mol.

Folgende analytische Data sind erhalten:

1) 0,4605 Grm. gepressten Salzes verloren bei 100° 0,0665 Grm. Wasser, und gaben nach der Reduction in Wasserstoff und Erhitzen mit Schwefelsäure 0,3135 Grm. Mangansulphat + Platin, woraus Wasser 0,184 Grm. Mangansulphat auszog, 0,1795 Grm. Platin hinterlassend, welche Werthe 0,1118 Grm. Manganchlorür und 0,2489 Grm. Platindichlorid entsprechen.

2) 0,4775 Grm. gepressten Salzes verloren ebenso bei 100° 0,068 Grm. Wasser und gaben 0,189 Grm. Mangansulphat, 0,116 Grm. Manganchlorür entsprechend, und 0,1865 Grm. Platin, 0,2554 Grm. Platindichlorid entsprechend.

Der Procentgehalt ist also:

	Gefunden.		Berechnet.	
	1.	2.		
Mangansulphat + Platin	68,08	—	MnSO ₄ + Pt	849 69,88
Manganchlorür	24,28	24,29	MnCl ₂	128 25,05
Platindichlorid	52,98	53,49	PtCl ₂	269 53,48
Wasser	[3,32	7,56]	2 H ₂ O	36 7,16
Wasser	14,44	14,66	4 H ₂ O	72 14,81
	100,00	100,00		508 100,00

Kobaltchloroplatinit.



Bei der Darstellung dieses Salzes ist es von keiner Bedeutung, wenn Platichlorsäure anwesend ist. Sättigt man dieselbe mit Kobaltchlorür, dampft ein und lässt die Lösung des Rückstandes über Schwefelsäure verdunsten, so schießt das Chloroplatinat in orangegelben Prismen zuerst an, und dann aus der sehr concentrirten Lösung das Chloroplatinit. Es bildet sehr schön rothe, schief vierseitige oder sechseitige Tafeln, zerfließt schwach an feuchter, verwittert aber an trockner Luft und giebt bei 100° 5 Mol. Wasser ab.

Bei der Analyse ergab das Salz folgendes Resultat:

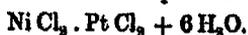
1) 0,439 Grm. gepressten Salzes verloren bei 100° 0,077 Grm. Wasser und nach dem Glühen in Wasserstoff 0,142 Grm. Wasser + Chlor; der Rückstand bestand aus 0,0325 Grm. Kobalt und 0,1675 Grm. Platin, die durch Glühen mit Kaliumbisulphat getrennt wurden.

2) 0,5265 Grm. gepressten Salzes verloren ebenso bei 100° 0,0915 Grm. Wasser, nach dem Glühen mit Wasserstoff 0,171 Grm. Wasser + Chlor und gaben 0,0615 Grm. Kobalt und 0,2025 Grm. Platin.

In Procenten:

	Gefunden.		Berechnet.	
	1.	2.		
Kobalt	11,95	11,68	Co	59 11,84
Platin	33,16	33,46	Pt	198 39,05
Chlor	32,35	32,43	Cl ₂	142 28,01
Wasser			H ₂ O	18 3,55
Wasser	17,54	17,88	5 H ₂ O	90 17,75
	100,00	100,00		507 100,00

Nickelchloroplatinit.



Wie das Berylliumsalz dargestellt, krystallisirt die Nickelverbindung in dem Kobaltchloroplatinit ähnlichen, dunkelbraunen Tafeln, welche, verwitternd an trockner und schwach zerfließend an feuchter Luft, bei 100° die Hälfte des Krystallwassers verlieren.

Analyse:

1) 0,648 Grm. gepressten Salzes verloren bei 100° 0,068 Grm. Wasser, ferner beim Glühen mit Wasserstoff 0,2545 Grm. Wasser + Chlor und lieferten dann 0,077 Grm. Nickel und 0,2505 Grm. Platin.

2) 0,602 Grm. gepressten Salzes verloren ebenso bei 100° 0,0625 Grm. Wasser, bei der Reduction in Wasserstoff 0,238 Grm. Wasser + Chlor; der Rückstand enthielt 0,068 Grm. Nickel und 0,2385 Grm. Platin.

Dies wird in Procenten:

	Gefunden.		Berechnet.	
	1.	2.		
Nickel	11,88	11,30	Ni	59 11,64
Platin	35,66	33,79	Pt	198 39,05
Chlor	39,27	39,53	Cl ₄	142 38,01
Wasser			3 H ₂ O	54 10,65
Wasser	10,19	10,38	3 H ₂ O	54 10,65
	100,00	100,00	507	100,00

Kupferchloroplatinit.



Nach der Sättigung unreiner Platoschorsäure mit Kupfercarbonat und dem gewöhnlichen Verfahren krystallisirt dieses Salz leicht in grossen olivenbraunen oder beinahe schwarzen Krystallen von derselben Form wie die Nickelverbindung. Das Salz ist an der Luft beständig und im Wasser sehr leicht löslich, schmilzt bei 100° in seinem Krystallwasser und giebt dabei wie das Kobaltchloroplatinit 5 Mol. Wasser ab.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

1) 0,882 Grm. gepressten Salzes verloren 0,164 Grm. Wasser bei 100°, dann 0,266 Grm. Wasser + Chlor beim Glühen mit Wasserstoff

und der Rückstand, der 0,452 wog, enthielt 0,108 Grm. Kupfer und 0,344 Grm. Platin, die durch Schmelzen mit Kaliumsulfat getrennt wurden.

2) 0,681 Grm. gepressten Salzes verloren 0,181 Grm. Wasser bei 100°, dann 0,208 Grm. Wasser + Chlor bei der Reduktion mit Wasserstoff und gaben einen Rückstand von 0,384 Grm., der 0,0815 Grm. Kupfer und 0,2925 Grm. Platin enthielt.

Daraus folgende procentische Zusammensetzung:

	Gefunden.		Berechnet.	
	1.	2.		
Kupfer	12,25	11,97	Cu	63,5
Platin	89,00	88,55	Pt	198,0
Chlor	80,16	80,25	Cl ₄	142,0
Wasser			H ₂ O	18,0
Wasser	18,59	19,23	5 H ₂ O	90,0
	100,00	100,00		511,5
				100,00

Zinkchloroplatinit.



Dieses Salz erhält man durch doppelte Zerlegung zwischen Bariumchloroplatinit und Zinksulfat. Es krystallisirt in Tafeln von derselben Form wie die übrigen Chloroplatinite der Magnesiumgruppe. In trockner Luft verwittert dasselbe, zerfließt aber langsam in feuchter. Bei 100° giebt es, ohne zu schmelzen, alles Krystallwasser ab, zerfällt aber dabei in Chloroplatinat und Platin, welches den Rückstand grau färbt.

Die Resultate der Analyse sind folgende:

1) 0,664 Grm. gepressten Salzes verloren 0,1395 Grm. Wasser bei 100°, und gaben dann nach der Reduktion der Lösung mit Ameisensäure 0,25 Grm. Platin und 0,101 Grm. Zinkoxyd, 0,0811 Grm. Zink entsprechend.

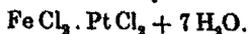
2) 0,581 Grm. gaben ebenso 0,1255 Grm. Wasser, 0,218 Grm. Platin und 0,0875 Grm. Zinkoxyd, 0,0702 Grm. Zink entsprechend.

Dem zufolge wird die procentische Zusammensetzung:

	Gefunden.		Berechnet.	
	1.	2.		
Zink	12,22	12,09	Zn	65 12,67
Platin	37,65	37,52	Pt	198 38,60
Chlor	[29,12	28,79]	Cl ₄	142 27,68
Wasser	21,01	21,60	6 H ₂ O	108 21,05
	100,00	100,00		518 100,00

Das von Hünefeld¹⁾ 1880 angegebene Zinkchloroplatinat $ZnCl_2 \cdot PtCl_2$ kann aus leicht ersichtlichen Gründen kein Chloroplatinat gewesen sein. Er erhielt die Verbindung durch partielle Reduction einer Platintetrachloridlösung mit Zink und Abdampfen in Form von kleinen, glänzenden, hellgelben Krystallen. Der Darstellung und Farbe nach möchte das beobachtete Salz ein Chloroplatinat sein; möglicher Weise war es wasserfrei oder enthielt vielleicht weniger Wasser als das bekannte $ZnCl_2 \cdot PtCl_4 + 6H_2O$. Hünefeld scheint auch selbst die Resultate der Analyse in Zweifel gezogen zu haben, denn er spricht zuletzt sein Bedauern aus, von diesem Salze zu wenig zu besitzen, um die Untersuchung wiederholen zu können.

Ferrochloroplatinat.



Durch Zerlegung von Ferrosulphat mit Bariumchloroplatinat erhalten, schießt diese Verbindung in schön dunkelrothen, schiefen Prismen an. An der Luft zerfließt das Salz ziemlich bald und giebt bei 100° 5 Mol. seines Krystallwassers ab.

Analyse:

1) 0,429 Grm. gepressten Salzes verloren bei 100° 0,0755 Grm. Wasser und gaben dann nach der Reduction mit Wasserstoff und Oxydation des Eisens mit Salpetersäure 0,2255 Grm. Eisenoxyd + Platin; nach dem Schmelzen mit Kaliumbisulphat erhielt man daraus 0,1605 Grm. Platin und also 0,065 Grm. Eisenoxyd, entsprechend 0,0455 Grm. Eisen.

¹⁾ Schweigger's Journal 60, 197.

2) 0,508 Grm. gepressten Salzes verloren bei 100° 0,089 Grm. Wasser und gaben nach dem Glühen in Wasserstoff und Oxydation des Eisens 0,264 Grm. Eisenoxyd + Platin, welches Gemisch 0,1895 Grm. Platin und folglich 0,0745 Grm. Eisenoxyd = 0,0522 Grm. Eisen enthielt.

3) 0,499 Grm. gepressten Salzes verloren bei 100° 0,0895 Grm. Wasser und gaben dann bei der erwähnten Behandlung 0,2025 Grm. Eisenoxyd + Platin.

4) 0,4055 Grm. Salz gaben ebenso 0,0715 Grm. Wasser und 0,213 Grm. Eisenoxyd + Platin.

Procentisch ausgedrückt:

	Gefunden.				Berechnet.	
	1.	2.	3.	4.		
Eisenoxyd + Platin	52,56	52,48	52,61	52,53	$\frac{1}{2}$ Fe ₂ O ₃ + Pt	278 58,26
Eisen	10,61	10,87	—	—	Fe	56 10,78
Platin	37,41	37,67	—	—	Pt	198 37,98
Chlor	—	—	—	—	Cl ₂	142 27,30
Wasser	—	—	—	—	2 H ₂ O	36 6,90
Wasser	17,60	17,89	17,98	17,93	5 H ₂ O	90 17,24
						522 100,00

Cadmiumchloroplatinit

scheint nicht, wenigstens in fester Form, zu existiren. Alle Versuche, dasselbe zu erhalten, sind nämlich dadurch gescheitert, dass die Lösung, sei sie aus der unreinen Chlorosäure oder aus Bariumchloroplatinit und Cadmiumsulphat bereitet, sowohl beim Abdampfen in der Wärme, als auch bei freiwilligem Verdunsten farblose Krystalle von Cadmiumchlorid abscheidet.

Hydrargyrochloroplatinit.

Bei Mischung der Lösungen von Kaliumchloroplatinit und Hydrargyronitrat fiel ein dunkelbrauner, vollkommen amorpher und unlöslicher Niederschlag nieder, welcher nach dem Aufbewahren in der Mutterlauge bald schwarz wurde. Die Verbindung ist nicht näher untersucht worden.

Hydrargyricloroplatinit.

Quecksilberchlorid wird von Platochlorosäure leicht aufgenommen, die erhaltene Lösung aber setzt, sowohl beim Abdampfen in der Wärme, als auch nach dem freiwilligen Verdunsten, das Chlorid in farblosen Krystallen wieder ab. Wie bekannt, zeigt das Chlorid ein ähnliches Verhalten zu Platichlorosäure und giebt also, wahrscheinlich seinem eigenen entschieden negativen Charakter zufolge, keine Chlorosalze mit dem Platin.

C. Verbindungen sechswerthiger Metalle \bar{R}_3 .

Aluminiumchloroplatinit.



Aus einem Gemisch von 1 Mol. Chloraluminium und 2 Mol. Platochlorosäure scheiden sich grosse, glänzende, vierseitige Prismen aus. Das Salz zerfliesst bald in der Luft, schmilzt bei 100° und giebt dabei langsam 19 Mol. Wasser ab.

Analyse:

1) 0,485 Grm. gepressten Salzes verloren bei 100° 0,1255 Grm. Wasser und gaben mit Wasserstoff geglüht 0,1885 Grm. Platin + Thonerde, wovon nach dem Schmelzen mit Kaliumbisulphat und Ausziehen mit Wasser 0,145 Grm. Platin zurück blieben und 0,0385 Grm. Thonerde, entsprechend 0,0206 Grm. Aluminium, sich lösten.

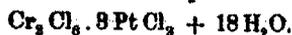
2) 0,585 Grm. gepressten Salzes gaben ebenso 0,154 Grm. Wasser, 0,2285 Grm. Platin + Thonerde, 0,179 Grm. Platin, 0,0445 Grm. Thonerde, entsprechend 0,0238 Grm. Aluminium.

In Procenten:

	Gefunden.		Berechnet.	
	1.	2.		
Thonerde + Platin	42,18	41,78	$Al_3 O_3 + Pt_2$	499 42,15
Aluminium. . .	4,78	4,44	Al_3	55 4,65
Platin	33,23	33,46	Pt_2	398 33,45
Chlor.	—	—	Cl_3	355 33,99
Wasser	—	—	$2 H_2 O$	36 3,04
Wasser	28,95	28,78	$19 H_2 O$	342 28,88
				<hr/>
				1184 100,00

Dasselbe Salz krystallisirte aus einer Lösung, welche durch doppelte Zersetzung zwischen Aluminiumsulphat und einer äquivalenten Menge Bariumchloroplatinat erhalten war. Man erhielt nämlich bei der Analyse desselben von 0,5765 Grm. gepressten Salzes 0,246 Grm. oder 42,67 Proc. Platin + Thonerde, 0,197 Grm. oder 34,17 Proc. Platin und 0,049 Grm. Thonerde oder 0,0261 Grm. Aluminium = 4,85 Proc., Zahlen, die mit den nach der obigen Formel berechneten Werthen genau übereinstimmen.

Chromchloroplatinat.



Ein Gemisch von ungefähr 2 Mol. Platochlorosäure und 1 Mol. Chromchlorid schied beim Abdampfen im Wasserbade Platin als spiegelnden Ueberzug des Becherglases ab, somit in Chloroplatinat übergehend; ohne Erhitzen verdampft gab dasselbe nur einen unkrystallisirten Syrup. Eine durch doppelte Zersetzung von Chromsulphat mit einer äquivalenten Menge Bariumchloroplatinat ohne Erhitzen dargestellte violette Lösung schied, nachdem dieselbe im Vacuum concentrirt war, ein Salz in ausserordentlich dünnen, schön rothen, zerfliesslichen Prismen ab, welche bei 100° ausser Wasser auch Chlorwasserstoff verloren.

Analyse:

0,2155 Grm. gaben nach dem Glühen mit Wasserstoff 0,1125 Grm. Chromoxyd + Platin; durch Schmelzen mit Kaliumcarbonat und ein wenig Salpeter wurden daraus 0,022 Grm. Chromoxyd = 0,0151 Grm. Chrom ausgezogen, denn das Platin wog 0,0905 Grm.

In Procenten:

	Gefunden.	Berechnet.	
Chromoxyd + Platin	52,20	Cr ₂ O ₃ + Pt	747 51,55
Chrom	7,01	Cr ₂	105 7,25
Platin	41,99	Pt ₃	594 41,00
Chlor	—	Cl ₁₂	426 29,40
Waasser	—	18 H ₂ O	324 22,35
			<hr/>
			1449 100,00

Ferrichloroplatinit

ist gar nicht zu erhalten. Mischt man nämlich Eisenchlorid mit Platochlorosäure, so geht das Platin in vierwerthiges, das Eisen dagegen in zweiwerthiges über. Es entsteht Eisenchlorür, welches in grünen wasserhaltigen Krystallen sich ausschied, und Ferro- und Ferrichloroplatinate, welche in schönen Prismen krystallisirten, wenn das Gemisch im Vacuum verdampft wurde. Aus der Lösung dieser Krystalle schlug Ferricyankalium eine blaue, Chlorammonium eine gelbe Fällung nieder.

Indiumchloroplatinit.

Ein Versuch, dieses Salz darzustellen, war auch vergeblich. Beim Abdampfen im Wasserbade schied eine ungefähr 1 Mol. Indiumchlorid und 2 Mol. Platochlorosäure enthaltende Lösung metallisches Platin aus, welche Zersetzung, nachdem das abgeschiedene Metall abfiltrirt war, auch im Vacuum stattfand.

Yttriumchloroplatinit.



Aus einem Gemisch von 1 Mol. Yttriumchlorid und ungefähr 2 Mol. Platochlorosäure krystallisirten gleichzeitig farblose Krystalle von Yttriumchlorid und ein rothes Chloroplatinit, welches auf diese Weise nicht rein zu erhalten war. Es wurde deshalb Yttriumsulphat mit der äquivalenten Menge Bariumchloroplatinit zerlegt und aus der so gewonnenen Lösung schied sich bei Syrupconsistenz das normale Salz in dunkelrothen, schiefer vierseitigen Prismen aus. Es zerfließt in der Luft, verwittert aber über Schwefelsäure, schmilzt bei 100° und verliert dabei 10 Mol. Wasser.

Analyse:

1) 0,5215 Grm. gepressten Salzes gaben nach dem Glühen in Wasserstoff und dem Erhitzen mit Schwefelsäure 0,848 Grm. Platin + Yttriumsulphat; davon löste Wasser 0,152 Grm. Yttriumsulphat = 0,0583 Grm. Yttrium aus, 0,191 Grm. Platin hinterlassend.

2) 0,6 Grm. gepressten Salzes gaben ebenso 0,8905 Grm. Platin + Yttriumsulphat, 0,1725 Grm. Yttriumsulphat, entsprechend 0,0661 Grm. Yttrium, und 0,218 Grm. Platin.

3) 0,408 Grm. gepressten Salzes verloren bei 100° 0,045 Grm. Wasser.

Die procentische Zusammensetzung wird also:

	Gefunden.				Berechnet.	
	1.	2.	3.			
Yttriumsulphat + Platin	65,77	65,09	—	$Y_2 SO_4 + Pt_3$	1061	65,67
Yttrium . . .	11,17	11,02	—	Y_2	179	10,97
Platin . . .	36,63	36,38	—	Pt_3	594	36,42
Chlor . . .	—	—	—	Cl_{12}	426	26,12
Wasser . . .	—	—	—	$14 H_2O$	252	15,45
Wasser . . .	—	—	11,08	$10 H_2O$	180	11,04
					1681	100,00

Erbiumchloroplatinite.

1. Basisches: $Er_2 Cl_6 \cdot 2 Pt Cl_2 + 27 H_2O$.

Dieses Salz krystallisirt aus einer Lösung von ungefähr 1 Mol. Erbiumchlorid und 2 Mol. Platochlorosäure in dunkelrothen, vierseitigen Prismen. Es zerfliesst langsam in der Luft, verwittert aber über Schwefelsäure, schmilzt bei 100° und verliert dabei 17 Mol. seines Wassers.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

1) 0,602 Grm. gepressten Salzes gaben nach dem Glühen in Wasserstoff und Erhitzen mit Schwefelsäure 0,3935 Grm. Platin + Erbiumsulphat; nach dem Ausziehen mit Wasser blieben davon 0,1475 Grm. Platin zurück, das Gewicht des Sulphats betrug also 0,246 Grm., entsprechend 0,1333 Grm. Erbiummetall.

2) 0,623 Grm. Salz gaben ebenso 0,4075 Grm. Platin + Erbiumsulphat, 0,1515 Grm. Platin, 0,256 Grm. Erbiumsulphat, entsprechend 0,1398 Grm. Erbium.

3) 0,5215 Grm. gepressten Salzes verloren bei 100° 0,0885 Grm. Wasser.

In Procenten:

	Gefunden.			Berechnet.	
	1.	2.	3.		
Erbiumsulfat + Platin	65,37	65,41	—	$\text{Er}_2 3\text{SO}_4 + \text{Pt}_2$	1025 64,98
Erbium . . .	22,14	22,26	—	Er_2	341 21,61
Platin . . .	24,50	24,32	—	Pt_2	396 25,10
Chlor . . .	—	—	—	Cl_{10}	355 22,49
Wasser . . .	—	—	—	$10 \text{H}_2\text{O}$	180 11,41
Wasser . . .	—	—	18,99	$17 \text{H}_2\text{O}$	306 19,39
					1578 100,00

2. Normales: $\text{Er}_2 \text{Cl}_6 \cdot 3 \text{PtCl}_3 + 24 \text{H}_2\text{O}$.

Doppelte Zersetzung zwischen Erbiumsulfat und einer äquivalenten Quantität Bariumchloroplatinat lieferte eine Lösung, aus welcher nach bedeutender Concentration dieses normale Salz sich abschied. Es krystallisiert in langen, vierseitigen Prismen, die in feuchter Luft zerfließen, in trockner verwittern und bei 100° 11 Mol. Wasser verlieren.

Analyse:

0,686 Grm. gepreßten Salzes verloren bei 100° 0,075 Grm. Wasser und gaben, mit Wasserstoff reducirt und dann mit Schwefelsäure abgetrieben, 0,4695 Grm. Platin + Erbiumsulfat, aus welchem Gemisch Wasser 0,2415 Grm. Erbiumsulfat = 0,1309 Grm. Erbium auszog und 0,328 Grm. Platin hinterließ.

In Procenten wird dies:

	Gefunden.	Berechnet.		
		$\text{Er}_2 3\text{SO}_4$	1928	68,21
Erbiumsulfat + Platin	69,44	Er_2	341	19,02
Erbium	19,08	Pt_2	594	33,12
Platin	33,23	Cl_{12}	426	24,78
Chlor	—	$13 \text{H}_2\text{O}$	234	13,06
Wasser	—	$11 \text{H}_2\text{O}$	198	11,04
Wasser	10,98			
			1798	100,00

Cerochloroplatinat.



Da eine Lösung, welche $\frac{2}{3}$ -Cerochloroplatinat enthält, wie das entsprechende Yttriumsalz, ein Gemisch von farb-

losen und rothen Krystallen abschied, so wurde Cerosulphat mit einer äquivalenten Menge Bariumchloroplatinat zerlegt, aber aus der so gewonnenen Lösung, welche normales Salz enthielt, krystallisirte ein $\frac{1}{3}$ -Chloroplatinat in dünnen, vierseitigen, prismatischen Krystallen. Es zerfliesst in der Luft und verliert bei 100° 15 Mol. Wasser.

Analyse:

1) 0,518 Grm. gepressten Salzes gaben nach der Reduction im glühenden Wasserstoff und mit Schwefelsäure abgetrieben 0,367 Grm. Platin + Cerosulphat; Wasser liess davon 0,2145 Grm. Platin zurück und löste 0,1525 Grm. Cerosulphat = 0,0746 Grm. Cerium.

2) 0,4015 Grm. gepressten Salzes gaben ebenso 0,381 Grm. Platin + Cerosulphat, 0,1675 Grm Platin, 0,1185 Grm. Cerosulphat, was 0,0556 Grm. Cerium entspricht.

3) 0,368 Grm. gepressten Salzes verloren bei 100° 0,051 Grm. Wasser.

4) 0,6685 Grm. gepressten Salzes gaben nach dem Erhitzen mit wasserfreiem Natriumcarbonat in einem Glasrohre 0,1315 Grm. Wasser, welches in einem mit Chlorcalcium gefüllten Rohre aufgenommen wurde.

Die procentische Zusammensetzung des Salzes wird:

	Gefunden.				Berechnet.	
	1.	2.	3.	4.		
Cerosulphat + Platin	70,85	69,99	—	—	$Ce_2 3SO_4 + Pt_4$	1856 70,44
Cerium	14,45	13,88	—	—	Ce_2	276 14,20
Platin	41,41	41,72	—	—	Pt_4	792 40,76
Chlor	—	—	—	—	Cl_{14}	497 25,58
Wasser	—	—	14,05	19,82	$21 H_2O$	878 19,46
						1948 100,00

Lanthanchloroplatinite.

1. $La_2 Cl_6 \cdot 8 PtCl_2 + 18 H_2O$.

Aus einem Gemisch von 1 Mol. Lanthanchlorid und 2 Mol. Platochlorosäure schieden sich zuerst farblose Krystalle von Lanthanchlorid und dann ein Chlorosalz ab. Es wurde durch Umkrystallisiren gereinigt und bildete dünne, vierseitige prismatische Krystalle, welche in der Luft bald zerfliessen und bei 100° 15 Mol. Wasser verlieren.

Analyse:

1) 0,558 Grm. gepressten Salzes gaben nach dem Glühen mit Wasserstoff und dann mit Schwefelsäure 0,3915 Grm. Platin + Lanthansulphat, wovon 0,1985 Grm. Platin und 0,193 Grm. Lanthansulphat, entsprechend 0,0948 Grm. Lanthan.

2) 0,458 Grm. gepressten Salzes gaben ebenso 0,3225 Grm. Platin + Lanthansulphat, 0,164 Grm. Platin, 0,1585 Grm. Lanthansulphat, entsprechend 0,0778 Grm. Lanthan.

3) 0,984 Grm. gepressten Salzes verloren bei 100° 0,068 Grm. Wasser.

In Procenten:

	Gefunden.			Berechnet.	
	1.	2.	3.		
Lanthansulphat + Platin	70,16	70,44	—	$\text{La}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{Pt}_3$	1160 71,52
Lanthan	16,98	16,41	—	La_2	278 17,14
Platin	35,57	35,81	—	Pt_3	594 36,62
Chlor	—	—	—	Cl_{12}	436 26,26
Wasser	—	—	—	$3 \text{H}_2\text{O}$	54 3,33
Wasser	—	—	16,41	$15 \text{H}_2\text{O}$	270 16,65
					1622 100,00



Bildet grosse, schief vierseitige Prismen und krystallisirte aus einer Lösung, welche nach der Zerlegung von Lanthansulphat mit einer äquivalenten Menge von Bariumchloroplatinat erhalten war. Es zerfliesst in der Luft und giebt bei 100° 16 Mol. Wasser ab.

Analyse:

1) 0,6795 Grm. gepressten Salzes verloren bei 100° 0,1075 Grm. Wasser und gaben, mit Wasserstoff und dann mit Schwefelsäure geglüht, 0,449 Grm. Rückstand, wovon 0,2255 Grm. Lanthansulphat = 0,1107 Grm. Lanthan und 0,2235 Grm. Platin.

2) 0,6305 Grm. gepressten Salzes gaben ebenso 0,1055 Grm. Wasser, 0,43 Grm. Platin + Lanthansulphat, 0,214 Grm. Lanthansulphat = 0,1051 Grm. Lanthan und 0,216 Grm. Platin.

In Procenten:

	Gefunden.		Berechnet.	
	1.	2.		
Lanthansulphat + Platin	66,08	66,10	$\text{La}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{Pt}_3$	1160 65,09
Lanthan	16,19	16,16	La_2	278 15,59
Platin	82,89	83,21	Pt_3	594 83,29
Chlor	—	—	Cl_{12}	428 28,88
Wasser	—	—	$11 \text{H}_2\text{O}$	198 11,09
Wasser	15,82	16,22	$16 \text{H}_2\text{O}$	288 16,15
				<hr/>
				1784 100,00

Didymchloroplatinite.

1. Saures: $\text{Di}_2 \text{Cl}_6 \cdot 4 \text{PtCl}_2 + 21 \text{H}_2\text{O}$.

Da eine $\frac{2}{3}$ -Chloroplatinite enthaltende Lösung gleichzeitig Krystalle von Didymchlorid und einem Chloroplatinite abschied, so wurde Didymsulphat mit einer äquivalenten Menge Bariumchloroplatinite zerlegt. Aus der so erhaltenen Lösung krystallisirte ein $\frac{1}{3}$ -Chloroplatinite obiger Zusammensetzung in dünnen, vierseitigen Prismen oder unregelmässig sechsseitigen, länglichen Tafeln. Es zerfliesst in der Luft.

Analyse:

0,5545 Grm. gepressten Salzes gaben nach dem Glühen mit Wasserstoff und dann mit Schwefelsäure 0,3925 Grm. Platin + Didymsulphat, wovon 0,2275 Grm. Platin und 0,165 Grm. Sulphat, entsprechend 0,0834 Grm. Didym.

In Procenten:

	Gefunden.		Berechnet.	
Didymsulphat + Platin	70,73		$\text{Di}_2 \text{S}_2\text{O}_4 + \text{Pt}_4$	1874 70,07
Didym	15,04		Di_2	294 14,99
Platin	41,03		Pt_4	792 40,39
Chlor	—		Cl_{14}	497 25,84
Wasser	—		$21 \text{H}_2\text{O}$	378 19,28
				<hr/>
				1961 100,00

2. Normales: $\text{Di}_2 \text{Cl}_6 \cdot 3 \text{PtCl}_2 + 18 \text{H}_2\text{O}$.

Aus der Mutterlauge des vorigen Salzes schied sich diese normale Verbindung in dünnen, langen Prismen aus.

Analyse:

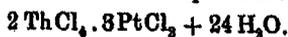
0,6345 Grm. des gepressten Salzes gaben nach dem Glühen mit Wasserstoff und Schwefelsäure 0,448 Grm. Platin + Didymulphat, wovon 0,28 Grm. Didym und 0,216 Grm. Sulphat, entsprechend 0,1091 Grm. Didym.

In Procenten:

	Gefunden.	Berechnet.	
Didymulphat + Platin	70,29	$Di_2 3SO_4 + Pt_3$	1176 71,79
Didym	17,20	Di_2	294 17,95
Platin	36,25	Pt_3	594 33,86
Chlor	—	Cl_{12}	426 26,01
Wasser	—	$18 H_2O$	324 19,78
			<hr/> 1688 100,00

D. Verbindungen vierwerthiger Metalle.

Thoriumchloroplatinit.



1 Mol. Platochlorosäure wurde mit ungefähr 1 Mol. Thoriumchlorid vermischt. Nachdem einige farblose Krystalle des letzteren sich ausgeschieden hatten, krystallisirte ein Chloroplatinit in rhomboëdrischen Krystallen. Es ist sehr deliquescent und verliert bei 100°, ohne zu schmelzen, sehr träge $\frac{1}{4}$ seines Wassers.

Analyse:

1) 0,6925 Grm. gepressten Salzes verloren bei 100° 0,035 Grm. Wasser und gaben, mit Wasserstoff geglüht und mit Schwefelsäure abgetrieben, 0,505 Grm. Platin + Thoriumsulphat, 0,2 Grm. Platin und 0,305 Grm. Sulphat, entsprechend 0,1675 Grm. Thorium.

2) 0,6525 Grm. gepressten Salzes gaben ebenso 0,036 Grm. Wasser, 0,474 Grm. Thoriumsulphat + Platin, 0,1915 Grm. Platin, 0,2825 Grm. Sulphat, entsprechend 0,1552 Grm. Thorium.

In Procenten:

	Gefunden.		Berechnet.	
	1.	2.		
Thoriumsulphat + Platin	72,92	72,64	$2[Th 2SO_4] + Pt_3$	1446 72,68
Thorium	24,19	23,79	Th_2	488 23,51
Platin	28,88	29,35	Pt_3	594 29,38
Chlor	—	—	Cl_{12}	497 24,96
Wasser	—	—	$18 H_2O$	324 19,28
Wasser	5,05	5,51	$6 H_2O$	108 5,42
				<hr/> 1991 100,00

Zirconchloroplatinit.



In der Vermuthung, es würde Zirconium ein mit dem soeben angeführten Thoriumsalze analoges Chloroplatinit geben, wurden 2 Mol. Zirconoxychlorid mit 3 Mol. Platochlorosäure vermischt und die Lösung im Wasserbade eingetrocknet. Es blieb dabei eine aus ziemlich grossen, vierseitigen, dem Anscheine nach quadratischen, Prismen bestehende Salzmasse zurück, welche aus Wasser bei ungefähr 80° umkrystallisirt, äusserst feine, büschelförmig gruppirte Nadeln lieferte. Dieses Salz hält sich recht gut an der Luft und gab bei der Analyse folgendes Resultat:

1) 0,5185 Grm. gepressten Salzes gaben nach dem Glühen in Wasserstoff 0,28 Grm. Zirconerde + Platin; dieses Gemisch wurde mit saurem Fluorkalium geschmolzen und lieferte 0,168 Grm. Platin; das Gewicht der Zirconerde betrug also 0,117 Grm., entsprechend 0,0868 Grm. Zirconium.

2) 0,548 Grm. gepressten Salzes lieferten beim Glühen mit wasserfreiem Natriumcarbonat 0,1425 Grm. Wasser, das in einem mit Chlorcalcium gefüllten Rohre aufgenommen wurde.

In Procenten:

	Gefunden.		Berechnet.	
	1.	2.		
Zirconerde + Platin	54,00	—	ZrO ₂ + Pt · 320	54,28
Zirconium	16,64	—	Zr	90 16,25
Platin	31,44	—	Pt	198 39,56
Sauerstoff	—	—	O	16 2,72
Chlor	—	—	Cl ₄	142 24,07
Wasser	—	26,00	8 H ₂ O	144 24,40
				590 100,00

Nachdem nun die Auseinandersetzung der verschiedenen von mir untersuchten Chloroplatinite beendigt ist, bleibt mir nur übrig, theils die Untersuchung der denselben zu Grunde liegenden Säure mitzutheilen, theils eine Uebersicht der Resultate zu geben. Es folgt zunächst die Beschreibung der

Platochlorosäure.



Bariumchloroplatinat wurde mit der erforderlichen Menge Schwefelsäure zerlegt, das Bariumsulphat abfiltrirt, das Filtrat zuerst bei 50°, dann im Vacuum verdampft. Dabei fing zuletzt eine feste Verbindung an sich abzuscheiden, gleichzeitig aber entwickelte die Lösung beträchtliche Quantitäten Chlorwasserstoff. Das so erhaltene, über Schwefelsäure und Kaliumhydrat im Vacuum bis auf constantes Gewicht getrocknete Produkt war dunkelbraun, amorph, leicht löslich in Wasser mit rothbrauner Farbe, zerfließlich und verlor bei 100° nebst Wasser auch Chlorwasserstoff.

Die Analyse desselben ergab folgendes Resultat:

1) 1,093 Grm. gaben nach dem Glühen mit Wasserstoff 0,6235 Grm. metallisches Platin.

2) 0,494 Grm. gaben nach der Zerlegung mit Natriumcarbonatlösung und Glühen eine Lösung, worin 0,1544 Grm. Chlor durch Titiren gefunden wurden.

3) 0,3425 Grm. gaben ebenso 0,1074 Grm. Chlor.

4) 0,474 Grm. verloren bei 100° 0,0975 Grm. an Gewicht.

Die procentische Zusammensetzung ist also:

	1.	2.	3.
Platin	57,10	—	—
Chlor	—	81,26	81,36

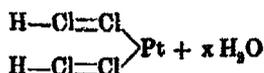
Diese Zahlen führen zu der Formel



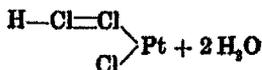
welche erfordert:

Platin Pt	198,0	57,98
Chlor Cl ₃	106,5	31,19
Wasserstoff . . . H	1,0	0,29
Wasser 2 H ₂ O	36,0	10,54
	<hr/>	
	341,5	100,00

Die Platochlorosäure kann also nicht über eine gewisse Grenze concentrirt werden, ohne zu zerfallen. In der Lösung findet sie sich natürlich als



vor, giebt aber im Vacuum ein Molekül Chlorwasserstoff ab, um das oben erwähnte Produkt



in fester Form abzuschneiden und dies verliert wieder bei 100° noch ein Molekül Chlorwasserstoff nebst Wasser, zuletzt sehr langsam, und hinterlässt endlich Platindichlorid. Diese Zerlegung erfordert einen Verlust von 21,28 Proc. Chlorwasserstoff + Wasser; Versuch 4 ergab 20,57 Proc. und das Gewicht des rückständigen Chlorids betrug 79,48 Proc. statt 78,77.

Die Platochlorosäure zeigt in dieser Hinsicht eine bemerkenswerthe Verschiedenheit von der Platichlorosäure, welche, wie bekannt, unter keinen Umständen, nicht einmal durch Behandlung mit überschüssiger unterchloriger Säure, dahin gebracht werden kann, unter Entbindung von Chlorwasserstoff Platintetrachlorid zu bilden.

Zum Beschluss mag hier folgende Uebersicht der gewonnenen Resultate Platz finden.

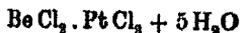
Von der soeben beschriebenen Platochlorosäure lassen sich nun die Chloroplatinite herleiten. Ersetzt man darin den Wasserstoff mit Metallen, so erscheinen die normalen Salze, bei verschiedener Valenz der substituierenden Elemente, nach folgendem Schema zusammengesetzt:

- a. $2 \overset{\text{I}}{\text{R}} \text{Cl} . \text{Pt} \text{Cl}_2,$
- b. $\overset{\text{II}}{\text{R}} \text{Cl}_2 . \text{Pt} \text{Cl}_2,$
- c. $\overset{\text{VI}}{\text{R}}_3 \text{Cl}_6 . 3 \text{Pt} \text{Cl}_2,$
- d. $\overset{\text{IV}}{\text{R}} \text{Cl}_4 . 2 \text{Pt} \text{Cl}_2.$

Aus dem Obigen ersieht man, dass unter den verschiedenen Metallgruppen die ein- bis zweiwerthigen nur normale Salze von den Formeln a und b geben, die

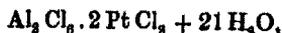
sechswerthigen liefern zwar normale Salze von der Zusammensetzung c, aber überdies auch sowohl basische wie saure, die vierwerthigen dagegen bilden keine normalen, sondern nur basische Chloroplatinite.

Daraus dürfte man berechtigt sein zu folgern, dass die normale Zusammensetzung des einzigen Salzes von Beryllium:

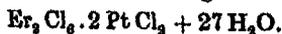


diesem Elemente seinen wahren Platz unter den zweiwerthigen Grundstoffen wie das entsprechende Chloroplatinat anweist.

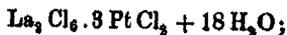
In ihren Chloroplatiniten zeigen ferner die Metalle, deren Doppelatome als sechswerthig zu betrachten sind, unter einander keine so gute Uebereinstimmung wie die Chloroplatinat derselben. Leider sind keine Ferri- oder Indiumchloroplatinite erhalten worden, weshalb die Cerit- und Gadolinitmetalle nur mit Aluminium und Chrom unter den entschieden sechswerthigen Grundstoffen, betreffend ihre Chloroplatinite, zu vergleichen sind. Unter allen Umständen gab Aluminium ein dessen Chloroplatinat entsprechendes Salz:



aber nur Erbium lieferte ein analoges Chloroplatinat:



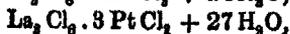
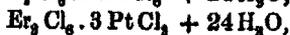
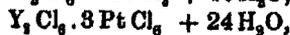
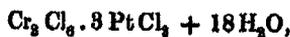
Solche basische Verbindungen von Yttrium, Cer, Lanthan, Didym scheinen dagegen gar nicht existiren zu können, denn aus Lösungen, welche $\frac{2}{3}$ -Chloroplatinite enthielten, schieden sich farblose Krystalle der Metallchloride ab, nebst Chloroplatiniten, die natürlich von einer ganz anderen Zusammensetzung wurden, ohne dennoch in reinem Zustande erhalten werden zu können; nur das Lanthansalz konnte analytisch untersucht werden, es war aber das normale



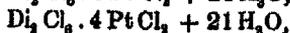
aus der Chromlösung blieb nur ein unkrystallisirter Syrup zurück.

Die Chloroplatinite der angeführten Metalle wurden

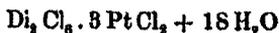
daher aus den Sulphaten und Bariumchloroplatinat dargestellt; aus den gewonnenen Lösungen krystallisirten normale Salze nur von Chrom, Yttrium, Erbium und Lanthan:



Cer und Didym dagegen lieferten die $\frac{1}{3}$ -Chloroplatinite:



und erst aus der Mutterlauge des letzt erwähnten Salzes wurde das normale:



gewonnen.

Diese Verhältnisse sind bemerkenswerth genug, besonders da die angeführten sauren Cer- und Didymsalze analog zusammengesetzt mit den $\frac{1}{3}$ -Seleniten sind, welche, wie ich vorher gezeigt habe¹⁾, so charakteristisch für die hier in Rede stehende Metallgruppe R_2 sind. Vielleicht bilden mehrere dieser Grundstoffe solche saure oder noch saurere Chloroplatinite. In einer solchen Vermuthung würde man möglicher Weise die Erklärung des Umstandes finden, dass Indium unter den erwähnten Verhältnissen kein Chloroplatinat gegeben hat, die Existenz des so bemerkenswerth sauren $\frac{2}{3}$ -Indiumchloroplatinats scheint für die Richtigkeit dieser Vermuthung nach ihrem Maasse zu sprechen.

Von den vierwerthigen Grundstoffen endlich gab Thorium ein $\frac{3}{4}$ -Chloroplatinat:



aber obwohl das Zirconsalz bereitet wurde, um eine analoge Verbindung zu liefern, so krystallisirte gleichwohl eine noch basischere:



¹⁾ Nova Acta Reg. Soc. Sc. Ups. Ser. III, 1876, 8, 107, 9 und Ber. Berl. chem. Ges. 8, 658, 3.

294 Thomsen: Darstellung einiger Platinverbindungen.

Möglicher Weise war doch das unmittelbar erhaltene Produkt, das in ziemlich grossen, vierseitigen Prismen krystallisirte, eine dem Thoriumsalz analoge Verbindung, die doch beim Umkrystallisiren zerlegt wurde.

Obwohl also, dem oben Angeführten nach, die Valenz der verschiedenen Elemente in deren Chloroplatiniten bei Weitem nicht so scharf hervortritt, wie in den Chlorosalzen des vierwerthigen Platins, welche in den verschiedenen Gruppen die genaueste Uebereinstimmung zeigen, so dürfte doch das Gesagte, die Frage über die wahre Valenz der seltenen Erdmetalle betreffend, immer von einigem Interesse sein.

Nachdem sowohl diese wie die vorher mitgetheilte Untersuchung über die Chloroplatinate¹⁾ beendigt war, empfangen ich mit dem 5. Hefte dieses Jahrgangs von Poggendorff's Annalen die Nachricht, dass Hr. Hillebrand in Bunsen's Laboratorium die spec. Wärme der Ceritmetalle bestimmt und solche Werthe dabei erhalten habe, welche die Folgerungen vollkommen bestätigen, die man aus ausführlichen, hier in Schweden während der letzten Jahre ausgeführten Salzuntersuchungen dieser und der übrigen seltenen Erdmetalle gezogen hat.

Darstellung einiger Platinverbindungen;

von

Julius Thomsen.

Bei meinen thermischen Untersuchungen über die Platinverbindungen war mir daran gelegen, verschiedene dieser Körper in grösseren Quantitäten leicht und rein darstellen zu können, und da die bekannten Methoden dem Zwecke nicht entsprechen, versuchte ich sie zu ver-

¹⁾ Dies Journ. [2] 15, 177.

bessern. Die Verbindungen, deren Darstellung ich vereinfacht oder verbessert habe, sind folgende:

Kaliumplatinchlorür
Ammoniumplatinchlorür,
Platinoxydul,
Platinchlorür und Platinbromür,
Natriumplatinbromid,
Kaliumplatinbromür;

von diesen Verbindungen scheint die letztgenannte nicht vorher beschrieben.

1. Kaliumplatinchlorür.

Gewöhnlich wird dieses Salz mittelst Platinchlorür dargestellt, indem man die salzsaure Lösung desselben mit Chlorkalium versetzt. Da aber die Darstellung des Platinchlorürs ziemlich zeitraubend ist, so wird diese Methode unbequem.

Ich stelle diese Verbindung direct aus Kaliumplatinchlorid dar, indem ich dieses Salz mit Kupferchlorür reducire. Man kann folgendermaassen verfahren:

Feuchtes Kaliumplatinchlorid wird mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt und erwärmt; alsdann fügt man nach und nach so viel feuchtes Kupferchlorür unter stetem Umrühren hinzu, dass nur ein ganz kleiner Rest von Kaliumplatinchlorid unzersetzt zurückbleibt. Die beiden schwer löslichen Körper zersetzen sich gegenseitig zu zwei leicht löslichen Verbindungen: Kupferchlorid und Kaliumplatinchlorür, welche eine fast schwarze Lösung bilden. Es ist rathsam, die Zersetzung unterhalb der Siedhitze der Flüssigkeit zu vollziehen (siehe unten) und dafür Sorge zu tragen, dass kein Ueberschuss von Kupferchlorür benutzt werde, weil dieses sich im Kupferchlorid lösen, und die Reindarstellung des fraglichen Salzes bedeutend erschweren würde; deshalb ist es nothwendig, einen kleinen Rest unzersetzten Kaliumplatinchlorids in der Flüssigkeit suspendirt bleiben zu lassen. Besonders leicht und sicher geht die Zersetzung vor sich, wenn prä-

cupirtes Kupferchlorür benutzt wird; dieses lässt sich bekanntlich sehr leicht und schnell in grossen Quantitäten in der Weise gewinnen, dass man Kupferoxyd, Kupferspähe und concentrirte Salzsäure in einem Kolben einige Zeit zum Sieden erwärmt, alsdann heiss filtrirt und die heisse Lösung mit Wasser niederschlägt.

Nach beendeter Zersetzung des Kaliumplatinchlorids mittelst Kupferchlorür wird die heisse Flüssigkeit filtrirt; auf dem Filter bleibt nur der kleine Ueberschuss von Kaliumplatinchlorid zurück. Aus der filtrirten Flüssigkeit setzt sich nun beim Erkalten das Kaliumplatinchlorür in schönen rothen Krystallen ab. Zweckmässiger ist es aber, die Krystallisation durch Bewegung der Flüssigkeit zu stören, um kleine Krystalle zu erhalten. Nach dem Erkalten trennt man dieselben so vollständig wie möglich von der Flüssigkeit mittelst eines Respiratortrichters und wäscht sie auf dem Filter mit starkem Weingeist, bis die Flüssigkeit nicht mehr blau gefärbt wird. Wenn man bei der Zersetzung des Kaliumplatinchlorids nicht mehr Wasser genommen hat, als dass ein dicker Brei sich bildet, so erhält man schon bei dieser ersten Krystallisation den grössten Theil (70 bis 80 Proc.) des Kaliumplatinchlorürs als fast reine Krystalle.

Die Mutterlauge, die nicht mit dem zum Auswaschen der Krystalle benutzten Weingeist gemischt werden darf, wird nun bis zur Hälfte oder zum Drittel eingedampft. Es ist zweckmässig, die Lösung nicht siedend einzudampfen, weil beim Siedpunkte dieser concentrirten Lösung von Kupferchlorid die Zersetzung theilweise rückgängig wird, wodurch sich etwas Kaliumplatinchlorid regenerirt. Die Lösung wird alsdann filtrirt und abgekühlt, worauf ein fernerer Theil des Kaliumplatinchlorürs auskrystallisirt, der ebenfalls mit Alkohol gewaschen wird.

Schliesslich wird die Mutterlauge mit starkem Weingeist versetzt, wodurch der Rest des Kaliumplatinchlorürs als zarte Krystallnadeln mit hellrother Farbe niederschlagen wird; die Flüssigkeit enthält dann nur Kupfer-

chlorid und eine höchst geringe Menge Platinsalz, das mit Brom gefällt werden kann.

Die gewonnenen Krystalle von Kaliumplatinchlorür sind nach einmaligem Umkrystallisiren völlig rein. Da diese Methode sehr schnell zum Ziele führt und gleich ein reines Produkt liefert, so ist sie von grosser Bedeutung für die leichte Darstellung sämtlicher Platinverbindungen, die dem Platinchlorür entsprechen, oder von diesem abgeleitet werden, wie die Doppelchloride, die Doppelnitrite, die Platinbasen u. s. w., wie ich es gleich beispielsweise beschreiben werde.

2. Chlorwasserstoffplatinchlorür.

Die Darstellung einer Lösung von Platinchlorür in Chlorwasserstoffsäure nach den bis jetzt bekannten Methoden ist eine zeitraubende Arbeit. Nachdem ich aber die directe Darstellung des Kaliumplatinchlorürs aus dem Kaliumplatinchlorid gelehrt habe, wird auch die Darstellung der chlorwasserstoffsäuren Platinchlorürlösung ein höchst einfacher Process.

Wenn eine heiss gesättigte Lösung von Kaliumplatinchlorür mit einer concentrirten Lösung von Chlorwasserstoffplatinchlorid versetzt wird, so scheidet sich Kaliumplatinchlorid aus, und die Lösung enthält chlorwasserstoffsäures Platinchlorür und nur eine Spur von Kaliumplatinchlorid.

Wenn man eine Platinchloridlösung von bekannter Concentration benutzt, hat man selbstverständlich nur äquivalente Mengen abzuwägen, aber selbst mit einer Platinchloridlösung von unbekannter Concentration trifft man leicht den Punkt der vollständigen Zersetzung. Nachdem das Kaliumplatinchlorid abfiltrirt worden ist, erhält man eine rothe Lösung von chlorwasserstoffsäurem Platinchlorür, welche für fast alle Zwecke unmittelbar anwendbar ist, indem die Quantität des gelösten Kaliumplatinchlorids nach Abkühlung der Flüssigkeit eine fast verschwindende Grösse ist.

Wird diese Lösung von Platinchlorür mit Lösungen

298 Thomsen: Darstellung einiger Platinverbindungen.

anderer Chlormetalle versetzt, so erhält man durch Concentration und Krystallisation die Doppelsalze. Besonders eignet diese Methode sich für die Darstellung des stark benutzten Ammoniumplatinchlorürs.

8. Ammoniumplatinchlorür.

Man sollte erwarten, dass dieses Salz sich aus dem Ammoniumplatinchlorid in derselben Weise wie das entsprechende Kaliumsalz darstellen liesse, und in der That wird auch das Ammoniumplatinchlorid von Kupferchlorür und Wasser zu Ammoniumplatinchlorür reducirt; aber die Trennung des Salzes vom gebildeten Kupferchlorid ist nicht leicht, theils weil es sowohl in Wasser als Weingeist löslicher als das Kaliumsalz ist, und deshalb nur in geringer Menge auskrystallisirt, theils weil der Process rückgängig wird, wenn die Lösungen concentrirt werden. Diese Methode giebt deshalb nur eine geringe Ausbeute.

Schnell lässt sich aber das Ammoniumplatinchlorür aus der eben besprochenen Lösung von chlorwasserstoffsaurem Platinchlorür durch Zusatz einer äquivalenten Menge Chlorammonium darstellen.

Man verfährt in der Weise, dass man ein bestimmtes Gewicht Kaliumplatinchlorür in heissem Wasser löst, mittelst concentrirter Platinchloridlösung zersetzt, und die Lösung mit einem dem benutzten Gewicht des Kaliumplatinchlorürs entsprechenden Gewicht Salmiak versetzt. Man concentrirt die Flüssigkeit, filtrirt von der geringen Menge Kaliumplatinchlorid und lässt krystallisiren. Das Salz krystallisirt bekanntlich in grossen rothen Nadeln.

4. Platinoxydulhydrat.

In den Handbüchern der Chemie wird gewöhnlich angegeben, dass das Kaliumplatinchlorür nicht von Kali- oder Natronlösung weder in der Kälte noch in der Wärme zersetzt werde, dass aber kohlen-saures Natron einen schwarzen Niederschlag von Platinoxydul hervorbringt. Diese Angabe ist aber für Kali- und Natronhydrat un-

richtig, in so fern man nicht mit einem Ueberschuss derselben arbeitet.

Wenn eine verdünnte Lösung von Kaliumplatinchlorür (z. B. 1 Mol. Salz und 800 Mol. Wasser) genau mit der zur Zersetzung nöthigen Menge verdünnter Natronhydratlösung, d. h. 1 Mol. Salz gegen 2 Mol. Natronhydrat, vermischt wird, dann tritt in der Kälte keine Reaction ein; wird aber die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, so schlägt sich alles Platin als Platinoxydulhydrat nieder, und die anfangs stark alkalische Flüssigkeit wird alsdann völlig neutral, was schon darauf deutet, dass der Niederschlag kein Alkali enthält. Das schwarze schwere Pulver setzt sich leicht aus der Flüssigkeit ab; man wäscht durch Decantiren und zuletzt auf dem Filter.

Das in der Art dargestellte Oxydul löst sich leicht in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und in Bromwasserstoffsäure durch schwaches Erwärmen auf, was ebenfalls mit den gewöhnlichen Angaben nicht übereinstimmt. Selbst durch stark verdünnte Ameisensäure wird das Oxydulhydrat unter Kohlensäureentwicklung zu Metall reducirt, und zwar zu einem so feinen Pulver, dass es von Salpetersalzsäure zu Platinchlorür und erst später zu Platinchlorid gelöst wird.

5. Kaliumplatinbromür.

Dieses Salz scheint nicht früher beschrieben zu sein. Es ist ein sehr leicht lösliches Salz, welches bei langsamer Krystallisation grosse Krystalle von fast schwarzer Farbe bildet, die anscheinend rhombische Octaëder sind. Durch schnelle Krystallisation bildet es Nadeln von braunrother Farbe. Ich stelle das Salz in der Weise dar, dass ich 1 Mol. Kaliumplatinchlorür und 4 Mol. Bromnatrium mit einer so geringen Menge Wasser kochend zersetze, dass der grösste Theil des durch die Zersetzung gebildeten Chlornatriums ausgeschieden wird. Die heisse Flüssigkeit wird alsdann auf dem Saugfilter von dem Chlornatrium getrennt und stark abgekühlt, wodurch das Kaliumplatinbromür auskrystallisirt. Die Flüssigkeit wird dann stärker

300 Thomsen: Darstellung einiger Platinverbindungen.

ingedampft, von dem ausgeschiedenen Chlornatrium getrennt, abgekühlt und krystallisirt. Man fährt in der Weise fort, indem man nach und nach das Chlornatrium durch Concentration und das Kaliumplatinbromür durch Krystallisation aus der Lösung abscheidet. Man sammelt zuletzt das gewonnene Quantum Platinsalz und reinigt es durch Krystallisation. Das Salz ist wasserfrei und dem entsprechenden Kaliumplatinchlorür analog zusammengesetzt.

6. Natriumplatinbromid.

Dieses Salz wird gewöhnlich aus Bromwasserstoffplatinbromid mittelst Bromnatrium dargestellt. Da aber die Darstellung der Platinbromidlösung ziemlich langweilig ist, so habe ich zur Darstellung dieses Salzes dieselbe Methode versucht, wie zur Darstellung des Kaliumplatinbromids; da aber das Salz leicht chlorhaltig wird, so ist die folgende Methode vorzuziehen. Man mischt eine concentrirte Lösung von Platinchlorid mit 6 Mol. Bromwasserstoffsäure, zersetzt die Verbindungen durch Sieden der Flüssigkeit und verflüssigt den ausgeschiedenen Chlorwasserstoff durch Concentration. Man setzt dann etwas Wasser und 2 Mol. Bromnatrium hinzu und dampft zur Trockne ein. Durch Lösen in Wasser und Umkrystallisiren wird das Salz rein erhalten. Es enthält bekanntlich 6 Mol. Wasser, die bei höherer Temperatur sehr leicht verdampfen. Das entwässerte Salz zieht wieder Wasser aus der Luft an.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen,
Februar 1877.

Weitere Mittheilungen über die aus Phenol und Kohlensäure entstehenden mehrbasischen Säuren;

von

Dr. Hermann Ost.

Die Wasserstoffatome des Phenols lassen sich mit besonderer Leichtigkeit durch andere Elemente und Radikale ersetzen. Zu den zahlreichen, schon länger bekannten Phenolderivaten, welche durch directe Substitution aus dem Phenol gewonnen werden können, kam in neuerer Zeit das Nitrosophenol von Baeyer und Caro¹⁾; von grosser Tragweite aber waren die Entdeckungen, dass auch Carboxyl und Formyl sich direct in das Phenol einführen lassen. Reimer und Tiemann²⁾ erhielten aus Chloroform und Phenol in alkalischer Lösung aldehydartige Phenol-derivate, nachdem Kolbe³⁾ schon früher durch Zuleiten von Kohlensäure zu erhitztem Phenolnatrium und Phenolkali carboxylirte Phenole, Salicylsäure und Paraoxybenzoesäure gewonnen hatte. Diese Reaction ist jedoch mit der Bildung der beiden einbasischen Säuren nicht beendigt; wie ich kürzlich nachgewiesen habe⁴⁾, geht sie bei höherer Temperatur weiter, es tritt noch ein zweites und drittes Kohlensäuremolekül in das Phenol ein, wodurch man eine Phenoldi- und eine Phenoltricarbonsäure erhält.

Bei der Fortsetzung meiner Versuche über diesen Gegenstand habe ich mich zunächst bemüht, die Darstellung beider Säuren zu vervollkommen, sodann ihren Zusammenhang mit anderen, schon bekannten Verbindungen zu ermitteln, namentlich aber festzustellen, ob dieselben die einzigen bei dieser Reaction auftretenden mehrbasischen

1) Ber. Berl. chem. Ges. 1874, S. 967.

2) Ber. Berl. chem. Ges. 1876, S. 428, 824, 1266.

3) Dies. Journ. [2] 10, 89.

4) Dies. Journ. [2] 14, 88.

302 Ost: Weitere Mittheilungen über die aus Phenol

Säuren sind, oder ob daneben noch andere isomere, sodann ob eine vier- oder fünfbasische Säure sich bilden.

Zur Darstellung der Phenoltricarbonsäure
$$\text{C}_6\text{H}_3\begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}\text{OH}$$
 verwendet man am einfachsten gewöhnliches

Phenolnatron; man hat nicht nöthig, von der fertigen Salicylsäure auszugehen. Scharf getrocknetes und gepulvertes Phenolnatron wird in einem geeigneten Apparat¹⁾, der in einem Metallbad genügend hoch erhitzt werden kann, durch Einleiten von Kohlensäure zunächst bei niedriger Temperatur nach Kolbe's Vorschrift²⁾ in basisch-salicylsaures Natron verwandelt, dann wird bei verlangsamtem Kohlensäurestrom stärker erhitzt, bis ein in das Metall eingetauchter Papierstreifen sich ziemlich stark bräunt.

Eine genaue Messung dieser Temperatur, die bei etwa 360° liegt, ist nicht nothwendig; nur beachte man, dass dieselbe anfangs, so lange noch viel Salicylsäure unverändert ist, nicht zu hoch steige, später kann man stärkeres Feuer geben, da das basische Natronsalz der Tricarbonsäure weit beständiger ist, als das der Salicylsäure. Von Zeit zu Zeit muss, wenigstens bei Bearbeitung grösserer Mengen, die Fällung gut durchgerührt werden, im Uebrigen bedarf die Operation nur wenig der Beaufsichtigung.

Um eine gute Ausbeute an dreibasischer Säure zu erzielen, hat man vor Allem der Reaction sehr viel Zeit zu lassen, denn die Kohlensäure wird bei Temperaturen, welche salicylsaures Natron ohne Zersetzung verträgt, nur sehr langsam absorbirt. Bei Anwendung von 900 Grm. Phenolnatron gebrauchte ich 80—90 Stunden, bis die Kohlensäureaufnahme beendet war. Ziemlich rasch verläuft die erste Phase des Processes, die Bildung der Salicylsäure, dabei destillirt die Hälfte des Phenols ab; dann wird die Phenolentwicklung langsamer, um schliesslich ganz aufzuhören. Nimmt die Vorlage mit dem Phenol an

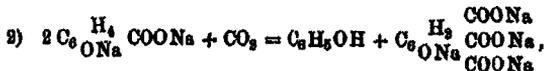
¹⁾ Diss. Journ. [2] 14, 99.

²⁾ Dasselbst 10, 95.

u. Kohlensäure entstehenden mehrbasischen Säuren. 303

Gewicht nicht mehr zu, so ist man ziemlich sicher, dass die Bildung der Tricarbonsäure vollendet ist.

Im Ganzen destillirten bei Versuchen im kleinen Maasstabe nahezu $\frac{3}{4}$ des angewandten Phenols ab, bei grösseren Mengen 65—70%. Nimmt man an, dass der Process nach folgenden Gleichungen verläuft:



so müssen in der That $\frac{3}{4}$ des Phenols wieder gewonnen werden, nur $\frac{1}{4}$ kommt zur Bildung der dreibasischen Säure zur Verwendung. Allerdings ist der Process nicht so einfach, es entsteht als intermediäres Produkt immer Dicarbonsäure; man kommt aber mit Aufstellung analoger Gleichungen zu demselben Endresultat.

Der Retorteninhalte enthält (bei Anwendung von gutem Phenolnatron) nach gut geleiteter Operation nur wenig kohlen-saures Natron und auch wenig kohlige Zersetzungsprodukte. Ganz lässt sich die partielle Zersetzung kaum vermeiden, wenn man nicht die Zeitdauer des Processes über die Maassen verlängern will. Die Umwandlung in Tricarbonsäure ist eine vollständige, die Salicylsäure ist ganz verschwunden und auch Dicarbonsäure nur in sehr geringen Mengen vorhanden.

Auf alle Fälle ist es geboten, die Tricarbonsäure zur Reindarstellung zunächst in das Barytsalz überzuführen¹⁾; dieses wird mit einem sehr grossen Ueberschuss von heisser Salzsäure zerlegt, wodurch die Entstehung eines schwerer zersetzbaren sauren Barytsalzes vermieden wird. Aus der stark salzsauren, heiss gesättigten Lösung krystallisirt dann nach längerem Stehen die Tricarbonsäure ziemlich vollständig aus. (Sie wird aus einer wässrigen Lösung durch Salzsäure zum grössten Theil ausgefällt.)

In der Regel haften noch kleine, wenn auch sehr

¹⁾ Dies. Journ. [3] 14, 99.

304 Ost: Weitere Mittheilungen über die aus Phenol

unbedeutende Mengen Phenoldicarbonsäure dem tricarbon-sauren Baryt hartnäckig an, so dass sich, wenn es auf absolute Reinheit der Säure ankommt, eine zweimalige Ausfällung mit Chlorbarium empfiehlt.

Folgender Versuch mag den Verlauf des Processes näher illustriren und von der Ausbeute Rechenschaft geben. Das aus 650 Grm. Phenol dargestellte Phenolnatron gab nach 32stündigem Erhitzen bis 270° 380 Grm. Phenol, sodann destillirten bei gesteigerter Temperatur nach je 14 Stunden 40, 40, 25 und 5 Grm., im Ganzen also in 88 Stunden 440 Grm. oder 68% des angewandten Phenols. An mehrbasischen Säuren wurden erhalten 200 Grm. Tricarbonsäure und 10 Grm. Dicarbonsäure; Salicylsäure fand sich nicht mehr vor.

Während man so eine ganz befriedigende Ausbeute an dreibasischer Säure enthält, ist es, wie es scheint, unmöglich, den Process so zu leiten, dass als Hauptprodukt Phenoldicarbonsäure entsteht. Unterbricht man die Operation, ehe die Kohlensäureaufnahme beendet ist, oder lässt man die Kohlensäure bei niederer Temperatur einwirken, so erhält man immer nur wenig Dicarbonsäure, dagegen viel unveränderte Salicylsäure, von welcher erstere nach dem umständlichen und kostspieligen Verfahren mit Chloroform getrennt werden muss. Nur bei sehr hoher Temperatur, wo der grösste Theil der Substanz verkohlt, kann man bei kurzer Einwirkung von Kohlensäure die zweibasische Säure als Hauptprodukt in etwas grösserer Menge erhalten.

Man kommt jedoch auf andere Weise besser zum Ziel, nämlich dadurch, dass man statt Phenolnatron ein inniges Gemenge von Phenolnatron und Phenolkali anwendet. Diese Mischungen geben mit Kohlensäure schon bei niederen Temperaturen, unter 250°, wo jedes für sich allein nur Salicylsäure oder Paraoxybenzoesäure liefert, neben diesen beträchtliche Mengen zweibasischer Säure, dagegen keine oder nur wenig dreibasische¹⁾.

¹⁾ Ein Gemenge von salicylsaurem und paraoxybenzoesaurem Natron liefert bei gleicher Behandlung keine Dicarbonsäure.

u. Kohlensäure entstehenden mehrbasischen Säuren. 305

Eine reichliche Ausbeute erhält man aus einem Gemenge von $\frac{3}{4}$ Mol. Phenolnatron und $\frac{1}{4}$ Mol. Phenolkali beim Erhitzen auf 300—320°. Man dampft Phenol mit den berechneten Mengen Natron- und Kalilauge zusammen ein, wobei man ganz wie bei der Darstellung des Phenolnatrons verfährt. Das Produkt ist nicht sehr hygroskopisch, aber leichter zersetzlich, und beginnt in der Hitze zu schmelzen; es ist deshalb zuletzt bei sehr gelinder Wärme zu trocknen. Das Einleiten von Kohlensäure geschieht zunächst bei 120—160°, allmählich steigert man die Temperatur, und erhitzt schliesslich einige Zeit, jedoch nicht zu lange, auf 300—320° (etwa 2 Stunden bei Anwendung von 50 Grm. Phenol). Hierbei bilden sich grosse Mengen Phenoldicarbonsäure neben weniger Paraoxybenzoesäure und Tricarbonsäure; die Salicylsäure verschwindet fast ganz. Fast $\frac{2}{3}$ des Phenols destilliren ab.

Setzt man das Erhitzen zu lange fort, oder lässt man die Temperatur zu hoch steigen, so bildet sich mehr und mehr Tricarbonsäure. Mischungen mit grösserem Natrongehalt und weniger Kali geben als Hauptprodukt Salicylsäure, solche mit vorwiegendem Kali hauptsächlich Paraoxybenzoesäure.

Die Reindarstellung der nach diesem Verfahren gewonnenen Dicarbonsäure ist in Folge ihrer Schwerlöslichkeit sehr einfach. Der partiell geschmolzene Retorteninhalte wird in nicht zu viel Wasser gelöst, mit Salzsäure gefällt, zum Sieden erhitzt und heiss filtrirt. Dabei geht Alles, ausgenommen die Hauptmenge der Dicarbonsäure, in's Filtrat, letztere bleibt zurück und wird durch Umkrystallisiren aus viel Wasser mit Thierkohle und etwas Salzsäure gereinigt. Das Umkrystallisiren, wozu grosse Flüssigkeitsmengen nöthig sind, ist hier nicht gut zu umgehen. Ich erhielt aus 50 Grm. Phenol, von denen 30 bis 32 Grm. überdestillirten, 10—12 Grm. reine Phenoldicarbonsäure.

Wie schon früher erwähnt, spaltet sich neutrales phenoldicarbonsaures Natron beim Erhitzen auf 250° in ba-

sisches Salz, Kohlensäure und Phenol, das basische Natronsalz bleibt in höherer Temperatur unverändert¹⁾. Da die Dicarbonsäure hierin ganz mit der Salicylsäure übereinstimmt, so entstand die Frage, ob sie beim Erhitzen des Kalisalzes, wie Salicylsäure in Paraoxybenzoesäure, gleichfalls in eine isomere zweibasische Säure übergeführt werden könne. Der Versuch hat ergeben, dass auch die zweibasische Säure in Paraoxybenzoesäure übergeht, ein Molekül Kohlensäure wird also abgespalten. Erhitzt man das neutrale oder basische Kalisalz im Wasserstoffstrome längere Zeit auf 280—300°, so finden sich grosse Mengen Paraoxybenzoesäure im Retorteninhalt. Etwas Dicarbonsäure bleibt in der Regel unverändert; ein Theil der fortgehenden Kohlensäure wird zur Bildung von Phenoltricarbonsäure verwandt. Bei stärkerem Erhitzen oder im Kohlensäurestrom ist das Resultat im Wesentlichen dasselbe.

Die Paraoxybenzoesäure, welche von der Tricarbonsäure durch Chlorbarium, von der Dicarbonsäure durch öfteres Umkrystallisiren getrennt wurde (letzteres ist ziemlich schwierig), schmolz bei 209° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

1) 0,329 Grm. verloren bei 100° 0,0375 Grm. H₂O.

2) 0,233 Grm. der wasserfreien Säure gaben 0,5175 Grm. CO₂ und 0,093 Grm. H₂O.

	Berechnet.	Gefunden.	
C	60,87	—	60,57
H	4,35	—	4,43
H ₂ O	11,54	11,4	—

Dieser Uebergang der Phenoldicarbonsäure in Paraoxybenzoesäure einerseits, andererseits ihre Entstehung aus Salicylsäure und ihre partielle Rückbildung in letztere beim Erhitzen für sich²⁾ sprechen dafür, dass sie sowohl das Salicylsäurecarboxyl, wie dasjenige der Paraoxybenzoesäure enthält. Dazu kommt noch ihre besonders leichte

¹⁾ Erst bei 360° und darüber bilden sich im Wasserstoff-Strom unbedeutende Mengen Salicylsäure.

²⁾ Dies. Journ. [2] 14, 104.

u. Kohlensäure entstehenden mehrbasischen Säuren. 307

Bildung aus Phenol bei gleichzeitiger Gegenwart von Kali und Natron, von denen ersteres die Substitution des Para-, letzteres die des Orthowasserstoffs im Phenol¹⁾ durch Carboxyl bewirkt. Von einer weiteren Prüfung dieser Annahme nehme ich vorläufig Abstand, da die Versuche von Reimer und Tiemann hierüber bald näheren Aufschluss geben werden.

Inzwischen hat Burkhardt²⁾ aus der Terephtalsäure eine Oxyterephtalsäure dargestellt, die zwar a priori wegen ihrer nahen Beziehungen zur Oxybenzoësäure als verschieden von meiner Phenoldicarbonsäure angesehen werden konnte; da jedoch die sonstigen Eigenschaften beider Säuren viel Aehnlichkeit zeigen, so erschien mir ein näherer Vergleich derselben wünschenswerth.

Burkhardt beschreibt den Oxyterephtalsäuremethyläther als einen in langen seidglänzenden Nadeln krystallisirenden Körper, welcher bei 94° schmilzt. Der in derselben Weise mittelst Salzsäure dargestellte Phenoldicarbonsäuremethyläther krystallisirt aus Methylalkohol in kurzen Kryställchen und schmilzt bei 96°, also fast bei derselben Temperatur. Die Analyse gab die Zahlen:

0,2885 Grm. gaben 0,6045 Grm. CO₂ und 0,1255 Grm. H₂O.

	Berechnet.	Gefunden.
C ₁₀	120 = 57,14 %	57,15
H ₁₀	10 = 4,76 „	4,83
O ₈	80 = 38,10 „	—
	<hr/> 210 100,00 %	

Er ist in heissem Wasser, sowie in kohlen saurem Natron ziemlich löslich, aus letzterer Lösung wird er durch Salzsäure neben viel nicht ätherificirter Phenoldicarbonsäure abgeschieden und von dieser durch Destillation mit Wasserdämpfen getrennt. Seine ätherische Lösung erstarrt gleichfalls beim Schütteln mit wässriger Natronlauge.

Dass beide Säuren wesentlich verschieden sind, geht

¹⁾ D. h. diejenigen Phenolwasserstoffe, durch deren Substitution Para- resp. Orthoverbindungen entstehen.

²⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 1877, S. 144.

308 Ost: Weitere Mittheilungen über die aus Phenol

mit Bestimmtheit aus ihrem Verhalten gegen Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren hervor. Aus der Oxyterephthalsäure spaltet sich nach Burkhardt selbst bei hoher Temperatur (220°) nur ein Molekül Kohlensäure ab, und es entsteht Oxybenzoesäure; meine Phenoldicarbonsäure geht bei 1—2 tägigem Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 200° (diese hohe Temperatur ist nöthig) ziemlich glatt in Phenol und zwei Moleküle Kohlensäure über. Das nur durch etwas Harz verunreinigte Phenol wurde mit Aether ausgeschüttelt; es blieb nach dessen Verdunsten als rothe Krystallmasse zurück. Durch Destillation über kohlenurem Kalk mit Wasserdämpfen und nochmaliges Ausschütteln des Destillats mit Aether erhielt ich es rein; der kohlenure Kalk hatte keine Spur einer organischen Säure zurückgehalten.

Um den Zusammenhang der Phenoltricarbonsäure mit anderen schon bekannten Verbindungen herzustellen, schien es zunächst von Wichtigkeit, das Hydroxyl derselben durch Wasserstoff zu ersetzen. Es musste so eine Benzoltricarbonsäure entstehen, von welcher drei isomere bekannt sind: Trimellithsäure, Hemimellithsäure und Trimesinsäure, letztere zuerst von Fittig durch Oxydation des Mesitylens gewonnen.

Erhitzen der Phenoltricarbonsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure führt nicht zum Ziel; bei 160° ist noch die meiste Säure unverändert, bei höherer Temperatur tritt Spaltung in Kohlensäure und harzige Produkte ein. Starkes Erhitzen des phenoltricarbonsauren Natrons mit Zinkstaub blieb gleichfalls ohne Erfolg; dagegen gab die bekannte Methode: Ueberführung mittelst Fünffach-Chlorphosphor in die Chlorverbindung und Reduction dieser mit Natriumamalgam ein sehr befriedigendes Resultat. Es hat sich auf diese Weise herausgestellt, dass die dreibasische Oxysäure Oxytrimesinsäure ist, und ich werde mich daher im Folgenden dieses Namens bedienen.

1 Mol. Oxytrimesinsäure und 4 Mol. Fünffach-Chlorphosphor werden in einer Retorte durch Umschütteln gemengt; wobei in der Kälte keine Einwirkung stattfindet.

u. Kohlensäure entstehenden mehrbasischen Säuren. 309

Die Mischung wird auf dem Wasserbade verflüssigt und mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht, bis die Salzsäureentwicklung ganz aufgehört hat. Der Chlorphosphor ist dann vollständig consumirt. Man destillirt das Phosphoroxychlorid ab und füllt das zurückbleibende Oel in kleine Retorten über, aus denen es bei sehr hoher Temperatur (über 360°) gleichfalls destillirt wird; ein kleiner Theil verkohlt dabei. Das Destillat, das Chlorid der Chlortrimesinsäure, stellt ein hellgelb gefärbtes Oel dar, welches von kaltem Wasser kaum angegriffen wird¹⁾; kochendes zersetzt es langsam, Natronlauge beim Erwärmen leicht. Man wählt zur Zersetzung reines Wasser und erhitzt damit längere Zeit auf dem Wasserbade. Die anfangs sehr träge Einwirkung wird später lebhafter; schliesslich geht Alles in Lösung und beim Erkalten krystallisirt die Chlortrimesinsäure schneeweiss und fast vollkommen rein in sternförmig gruppirten starken Nadeln oder schiefwinkligen Täfelchen aus.

Unterlässt man die Destillation des nach Entfernung des Phosphoroxychlorids zurückbleibenden Oeles, so erhält man ein wesentlich anderes Resultat. Aus diesem Körper, der in der Kälte erstarrt, der auch von kochendem Wasser nur wenig angegriffen wird, gewinnt man durch Zersetzen mit Natronlauge neben wenig gechlorter Säure die meiste Oxytrimesinsäure unverändert wieder, was schon durch die Eisenreaction angezeigt wird. Es findet hier also dieselbe Erscheinung statt, wie bei der Ueberführung der Salicylsäure in Chlorsalicylsäure, wo auch die Destillation des Chlorids durchaus nothwendig ist. Uebrigens ist bei der dreibasischen Säure die Ausbeute eine weit bessere, und man hat nicht nöthig, das Produkt einem umständlichen Reinigungsprocess zu unterwerfen. Ich erhielt aus 120 Grm. Oxyssäure 100 Grm. Chlortrimesinsäure.

Ein Ueberschuss von Fünffach-Chlorphosphor ist zu

¹⁾ Vielleicht lässt sich aus dieser Verbindung leicht der Aldehyd der Trimesinsäure darstellen.

310 Ost: Weitere Mittheilungen über die aus Phenol

vermeiden, da in diesem Falle chlorreichere, durch Wasser nicht vollständig zerlegbare Produkte entstehen.

Die Chlortrimesinsäure $C_6 \begin{matrix} H_2 \\ Cl \end{matrix} \begin{matrix} COOH \\ COOH \\ COOH \end{matrix}$ ist in heissem

Wasser sehr leicht, in kaltem wenig löslich, sie krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser. Alkohol und Aether lösen sie leicht, Chloroform nicht. Sie giebt mit Eisen eine gelbbraune Fällung. Sie schmilzt bei etwa 278° und lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen fast unverändert sublimiren; partiell zerfällt sie dabei unter Ausgabe von Salzsäure.

Am besten charakterisirt ist sie durch das Verhalten ihres neutralen Barytsalzes; dasselbe ist in kaltem Wasser ziemlich leicht, in heissem dagegen schwer löslich. Erhitzt man eine nicht allzu verdünnte Lösung des Barytsalzes zum Sieden, so erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei von verfilzten Nadeln, die sich in kaltem Wasser wieder auflösen.

Man kann sich mit Hilfe dieses Barytsalzes leicht eine chemisch reine Säure darstellen. Man neutralisirt die Rohsubstanz in der Kälte oder bei sehr gelinder Wärme mit fein geschlümmtem kohlensaurem Baryt und filtrirt. Dabei bleibt das ungelöste Barytsalz der etwa beigemengten Oxytrimesinsäure auf dem Filter; in der Regel sind dies nur Spuren. Die Lösung kocht man auf und dampft, wenn nöthig, noch etwas ein, es scheidet sich dann der meiste chlortrimesinsäure Baryt aus, welcher heiss abfiltrirt und mit Salzsäure zersetzt wird. Die so erhaltene Säure (I) gab bei der Analyse die Zahlen:

- a) 1,2645 Grm. der lufttrocknen Substanz verloren bei 100° 0,087 Grm. an Gewicht.
- b) 0,578 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,342 Grm. AgCl.

Die aus den Mutterlaugen gewonnene Säure (II) wurde gleichfalls analysirt:

- a) 1,388 Grm. verloren bei 100° 0,0915 Grm.
- b) 0,510 Grm. gaben 0,3085 Grm. AgCl.

u. Kohlensäure entstehenden mehrbasischen Säuren. 311

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
H ₂ O	6,86 %	6,85	6,84
Cl	14,52 „	14,64	14,72

Beide Proben waren somit reine Chlortrimesinsäure; es ist daher für gewöhnlich die Reinigung mittelst des Barytsalzes zu entbehren. Einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser genügt, um die kleinen Mengen von Oxy-säure zu entfernen.

Das in heissem Wasser schwer lösliche Barytsalz ist nach der Formel $(C_6H_5ClO_6)_2Ba_3 + 7H_2O$ zusammengesetzt; es ist luftbeständig und verliert bei 180° etwa 5 Mol. aq.

- 1) 0,5775 Grm. verloren bei 180° 0,058 Grm. an Gewicht.
- 2) 0,6495 Grm. gaben 0,186 Grm. Ag Cl.
- 3) 0,450 Grm. gaben 0,308 Grm. SO₄Ba.
- 4) 0,4115 Grm. gaben 0,281 Grm. SO₄Ba.

Berechnet.	Gefunden.			
	1.	2.	3.	4.
Cl 7,0 %	—	7,1	—	—
Ba 40,3 „	—	—	40,2	40,15
5 aq 8,8 „	9,0	—	—	—

Das Kalksalz ist in kaltem und auch in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, ebenso die meisten übrigen neutralen Salze, wenigstens entstehen mit den meisten Metallen in neutraler Lösung keine Fällungen. Von sauren Salzen sind Baryt-, Kalk- und Kupfersalz schwer löslich, ihre Bildung muss aber durch Erwärmen unterstützt werden. Das Kupfersalz scheidet sich in kleinen homogenen grünen Prismen aus.

Die Chlortrimesinsäure hält das Chlor zwar noch so fest gebunden, dass es durch Kochen mit Alkalien nicht angegriffen wird, indessen ist sein Zusammenhang mit dem Kohlenstoff durch die Gegenwart der drei Carboxyle doch so weit gelockert, dass es durch Zink und Schwefelsäure (oder Salzsäure) ziemlich leicht herausgenommen und durch Wasserstoff ersetzt werden kann. Besser geht jedoch diese Reduction mit Natriumamalgam von Statten; man

312 Ost: Weitere Mittheilungen über die aus Phenol

kann durch letzteres Mittel sich leicht und in kurzer Zeit grössere Mengen Trimesinsäure darstellen. Man verfährt dabei wie folgt:

1 Theil Chlortrimesinsäure wird mit 10 Thln. Wasser fein zerrieben und allmählich 10 Thle. 4,5 procentiges Natriumamalgam hinzugebracht. Anfangs, wo die Einwirkung besonders lebhaft ist (die Masse färbt sich stark gelb), trägt man sehr langsam ein, schüttelt öfter um und kühlt das Gefäss mit kaltem Wasser; später lässt man die Flüssigkeit sich erwärmen und setzt, wenn die saure Reaction in die alkalische übergehen will, etwas Salzsäure zu. Die im Wasser suspendirte Chlortrimesinsäure geht sehr bald grösstentheils in Lösung und an ihre Stelle tritt eine krystallinische Ausscheidung von Trimesinsäure oder deren saurem Natronsalz, die mehr und mehr zunimmt. Ist alles Amalgam verbraucht (die Operation dauerte bei 20 Grm. Säure etwa 3 Stunden), so giesst man vom Quecksilber ab, neutralisirt mit Ammoniak und versetzt mit Chlorbarium. Dabei fällt die Hauptmenge der Trimesinsäure allmählich als schwer lösliches Barytsalz nieder, bei längerem Stehen nimmt der Niederschlag zu. Bei rascher Ausscheidung bildet das Barytsalz kleine Krystallwarzen, bei langsamer meist Nadeln. Sollte etwas Chlortrimesinsäure unverändert geblieben sein, was jedoch gewöhnlich nicht der Fall ist, so bleibt dieselbe bei diesem Verfahren gelöst, vorausgesetzt, dass man nicht erhitzt hatte. Man filtrirt den trimesinsäuren Baryt ab und zersetzt denselben mit verdünnter heisser Salzsäure; beim Erkalten krystallisirt die meiste Trimesinsäure vollkommen rein in schönen glänzenden rechtwinkligen Prismen aus. Der gelöst bleibende, nicht unbeträchtliche Theil wird durch Aether ausgeschüttelt.

Die Analyse dieser Säure gab folgendes Resultat:

0,4125 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,7765 Grm. CO₂ und 0,112 Grm. H₂O.

u. Kohlensäure entstehenden mehrbasischen Säuren. 313

	Berechnet.		Gefunden.
C ₉	108	51,48 %	51,84
H ₆	6	2,86 „	3,02
O ₆	96	45,71 „	—
	210	100,00	

Die vom trimesinsäuren Baryt abfiltrirte Lösung liefert beim Eindampfen noch mehr von derselben Verbindung, aus den letzten Mutterlaugen erhält man nach Zusatz von Salzsäure durch Schütteln mit Aether eine harzige, röthliche Masse, die sich in Wasser leicht und farblos auflöst und saure Eigenschaften besitzt. Sie besteht vielleicht aus wasserstoffreicheren Säuren; übrigens ist ihre Menge nicht sehr erheblich.

Die Ausbeute an Trimesinsäure nach diesem Verfahren ist befriedigend; ich erhielt aus 2 Thln. gechlorter Säure 1 Thl. und mehr, oder aus 100 Thln. Oxytrimesinsäure etwa 40 Thle. reine Trimesinsäure.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass diese aus Phenol und Kohlensäure auf einem kleinen Umwege erhaltene Benzoltricarbonsäure identisch ist mit der von Fittig aus dem Mesitylen dargestellten¹⁾. In allen wesentlichen Punkten habe ich die Angaben Fittig's bestätigen können.

Die von mir erhaltene Trimesinsäure ist in heissem Wasser leicht, in kaltem weniger löslich; sie krystallisirt ohne Krystallwasser in schönen, dem Kochsalz ähnlichen, rechtwinkligen Prismen, die häufig an einem Ende keilförmig zugespitzt sind. Sie schmilzt noch nicht bei 800°, sublimirt bei dieser Temperatur langsam, grösstentheils unzersetzt in Prismen. Dabei blieb stets etwas kohliges Rückstand.

Sie bildet mit Kali und Natron gut charakterisirte, in kaltem Wasser schwer lösliche saure Salze; ersteres scheidet sich bei langsamem Erkalten der heissen Lösung in büschelförmig vereinigten Nadeln, letzteres in perlmutterglänzenden Blättchen aus. Das neutrale Barytsalz

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 141, 153; 147, 304.

314 Ost: Weitere Mittheilungen über die aus Phenol ist schwer löslich, aber nicht so schwer, wie oxytrimesinsaurer Baryt.

Das saure Barytsalz ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich, und krystallisirt in Nadeln oder Prismen. Die über Schwefelsäure getrockneten Krystalle enthielten, übereinstimmend mit Fittig's Angaben, 4 Mol. Krystallwasser.

0,9375 Grm. Substanz verloren nach längerem Erhitzen auf 210° 0,1105 Grm. an Gewicht und gaben 0,346 Grm. SO_4 Ba.

	Berechnet für	Gefunden.
	$(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_6)_3\text{Ba} + 4\text{aq.}$	
Ba	21,95 %	21,70
aq	11,50 „	11,80

Eine andere Probe des fein gepulverten Salzes verlor schon über Schwefelsäure einen Theil des Krystallwassers, 2 Moleküle blieben zurück:

1) 0,5695 Grm. (über SO_4H_2 getrocknet) verloren bei 210° 0,084 Grm.

2) 0,951 Grm. gaben 0,3785 Grm. SO_4 Ba.

	Berechnet für	Gefunden.
	$(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_6)_2\text{Ba} + 2\text{aq.}$	
Ba	28,2	28,1
H_2O	6,1	6,0

Der Trimesinsäureäthyläther bildet sich sehr leicht bei der Aetherification mittelst Salzsäure; er krystallisirt aus Alkohol in zolllangen Nadeln. Sein Schmelzpunkt lag bei 133° (Fittig 129°).

Die zahlreichen Versuche, welche ich ange stellt habe, um noch mehr als drei Moleküle Kohlensäure in das Phenol einzuführen, sind ohne Erfolg geblieben. Schon aus dem Umstande, dass die Phenolentwicklung aufhört, wenn die Bildung der Tricarbonsäure vollendet ist, kann man schliessen, dass eine weitere Einwirkung der Kohlensäure nicht mehr stattfindet. Um darüber volle Gewissheit zu erlangen, habe ich eine kleine Menge basisch-

u. Kohlensäure entstehenden mehrbasischen Säuren. 315

phenoltricarbonsaures Natron vier Tage und vier Nächte ununterbrochen im Kohlensäurestrom auf die höchste Temperatur erhitzt, welche das Salz ohne wesentliche Zersetzung auszuhalten vermag. Die hierauf abgeschiedene Säure war unveränderte Phenoltricarbonsäure, was durch die Analyse bestätigt wurde:

1) 2,3655 Grm. der in Warzen krystallisirten Säure, lufttrocken, verloren bei 120° 0,1775 Grm. an Gewicht = 7,54 % (ber. 7,44).

2) 0,4280 Grm., bei 120° getrocknet, gaben 0,750 Grm. CO_2 und 0,1055 H_2O = 47,79 % C (ber. 47,79) und 2,74 H_2O (ber. 2,66).

Eben so wenig nahm basisch-tricarbonsaures Kali noch Kohlensäure auf; dasselbe verträgt nicht so hohe Temperaturen wie das Natronsalz, und bewirkt umgekehrt eine partielle Abspaltung von Kohlensäure, so dass kleine Mengen Dicarbonsäure entstehen.

Es ist also die Oxytrimesinsäure als Endprodukt der Einwirkung von Kohlensäure auf Phenol anzusehen, es gelingt nicht, die beiden letzten Wasserstoffatome im Phenol auf diese Weise durch Carboxyl zu ersetzen. Ohne Zweifel sind dies die beiden Metawasserstoffatome des Phenols, welche bekanntlich auch durch andere Agentien, d. h. bei ihrer directen Einwirkung auf Phenol, nicht oder nur schwierig substituirt werden können. Aus Phenol und Kohlensäure entstehen die Ortho- und Paraverbindung, Salicylsäure und Paraoxybenzoëssäure, ebenso wie man aus Phenol und Salpetersäure nur Ortho- und Paranitrophenol erhält. Die Metaverbindungen, die Oxybenzoëssäure und Metanitrophenol sind auf diese Weise noch nicht erhalten worden. Dasselbe gilt für die Phenolsulfosäuren, für Monochlor-, Monobrom- und die formylirten Phenole¹⁾. Bei der weiteren Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol entstehen zunächst Dinitrophenole und schliesslich Trinitrophenol, die Pikrinsäure. Wie die Pikrinsäure das Endprodukt der Einwirkung der Salpetersäure auf Phenol ist, so ist die Oxytrimesinsäure das Endprodukt der Einwir-

¹⁾ Vergl. Körner, chem. Jahresber. 1875, S. 362, und Hübner, Ber. Berl. chem. Ges. 1875, S. 873.

316 Ost: Aus Phenol u. Kohlens. entsteh. mehrb. Säuren.

kung von Kohlensäure auf Phenol. In beiden Verbindungen sind die beiden Ortho- und der Parawasserstoff substituirt, die beiden Metawasserstoffatome nicht. Unterstützt wird diese Annahme durch die Ueberführung der Phenoltricarbonsäure in Trimesinsäure, wenn man die Kekulé'sche Benzolformel zu Grunde legt.

Durch Chlor und Brom gelingt zwar auch die Substitution der beiden letzten Phenolwasserstoffe, aber weit schwieriger, als die der drei ersten.

Hiernach wird sich aus Phenol und Kohlensäure nur eine dreibasische Säure bilden können, auch die in erster Linie auftretenden Produkte: Salicylsäure, Paraoxybenzoesäure und Dicarbonsäure müssen ein und dieselbe Oxotrimessinsäure liefern, was in der That durch die bis jetzt vorliegenden Versuche bestätigt wird. Ebenso scheint sich aber auch nur eine Phenoldicarbonsäure zu bilden, obwohl nach Analogie der zwei Dinitrophenole aus Orthonitrophenol und der zwei Formylsalicylsäuren¹⁾ etc. auch die Entstehung von zwei isomeren Dicarbonsäuren aus der Salicylsäure zu erwarten war. Ich habe eine isomere zweibasische Säure nicht aufgefunden, halte auch die Bildung einer solchen bei dem Kohlensäureprocess in irgend erheblichen Mengen für unwahrscheinlich. Vielleicht wird sie bei der hohen Temperatur nicht beständig sein oder bei ihrer Entstehung besonders leicht gleich weiter in Tricarbonsäure übergehen.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium,
im März 1877.

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 1876, 8, 1266. — Dis. Journ. [2] 14, 339.

Die chemische Zusammensetzung des Leadhillit;

von

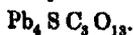
H. Laspeyres in Aachen.

Der Leadhillit von Leadhills in Schottland ist von Irving, Berzelius, Stromeyer und Thomson, der aus Nertschinsk von Kotschubey, der aus Sardinien von Bertrand analysirt worden.

Die Resultate dieser sieben Analysen stimmen unter sich gut überein und geben im Mittel:

Kohlensäure	11,92 %	}	oder	{	Bleicarbonat	72,8 %
Schwefelsäure	7,82 „				Bleisulfat	27,7 „
Bleioxyd	80,76 „					
	100,00				100,0	

Das Molekularverhältniss von Carbonat zu Sulfat ist danach 2,97 : 1 und die empirische Formel



Trotz der guten Uebereinstimmung der Analysen ist dieses aber doch nicht die richtige Zusammensetzung dieses seltenen Minerals. Herr Hintze zeigte¹⁾ zuerst, dass der Leadhillit von Schottland ausser oben genannten Stoffen noch Wasser enthält, und machte es dadurch sehr wahrscheinlich, dass das von mir²⁾ Maxit genannte sardinische Mineral, welches sich vom Leadhillit nach den obigen Analysen nur durch den sogenannten Wassergehalt und etwas andere Mengen Säuren und Bleioxyd unterscheidet, Leadhillit sei. Aus damaligem Mangel an so seltenem Materiale blieb er aber eine vollständige Analyse des Leadhillit von Schottland schuldig; er bestimmte nur dessen Wassermenge als eben so gross wie die im Maxit, und fand die Zusammensetzung des letzteren etwas anders, als ich sie ermittelt hatte.

In Folge meiner letzten Arbeit über den Maxit³⁾, in

¹⁾ Pogg. Ann. 1874, 152, 256.

²⁾ Dies. Journ. 1872, 5, 470; 1873, 7, 127.

³⁾ Dies. Journ. 1876, 18, 370.

318 Laspeyres: Chem. Zusammensetzung d. Leadhillit.

der ich die Richtigkeit meiner Analysen aufrecht erhielt und durch neue Beweise, bekam ich von Herrn Hintze, um mit aller Gewissheit zu entscheiden, ob beide Mineralien dasselbe seien, analytisches Material von Leadhills aus Schottland.

Die Analysen wurden von mir gerade so ausgeführt, wie meine letzten Analysen des Maxit. Ausserdem erlaubte aber die Menge des ganz rein ausgesuchten Materials eine directe Bestimmung des sogenannten Wassergehaltes nach den von mir¹⁾ als zuverlässig erprobten Methoden.

Die Analysen ergaben:

I. für Leadhillit,
II. für Maxit.

	I.	II.
Wasser	1,818 %	1,866 %
Kohlensäure	7,981 „	8,032 „
Schwefelsäure	8,424 „	8,123 „
Bleioxyd	81,777 „	81,979 „
	100,000	100,000

Beide haben mithin dieselbe Zusammensetzung und gleiche empirische Formel:



Auch die Messungen²⁾ an kürzlich von Herrn Braun aus Sardinien mitgebrachten Krystallen von Maxit beweisen krystallographisch die Identität beider Substanzen. Allein ihre Krystallform ist keine rhombische, wie man fast allgemein angenommen hat, sondern eine monokline, was Haidinger schon aus seinen Messungen gefolgert hatte.

Unbegreiflich bleibt es, dass der Leadhillit acht Mal von 7 verschiedenen Chemikern, darunter Berzelius und Stromeyer, mit fast genau denselben Resultaten untersucht werden konnte, ohne seine wahre Zusammensetzung aufzufinden. Dadurch und besonders durch die Analyse

¹⁾ Dies. Journ. 1874, 11, 26, und 1875, 12, 347.

²⁾ Zeitschrift für Krystallographie 1877, 1.

Laspeyres: Chem. Zusammensetzung d. Leadhillit. 319

von Berzelius wurde ich bestimmt, den sardinischen Leadhillit für ein neues Mineral zu halten.

Zum Schluss noch einige Bemerkungen über den Austritt von Wasser aus dem Leadhillit beim Erhitzen.

Die Untersuchungen von Hintze bestätigen meine Beobachtung, dass alles Wasser bei demselben Temperaturgrade austritt.

Den letzteren bestimmte ich seiner Zeit im Luftbad-Thermostat zwischen 250 und 290°, während die Kohlensäure erst bei höherer Temperatur und vollständig nur durch stärkere Rothgluth ausgetrieben werden kann. Hintze dagegen giebt den ersteren schon bei 200° an.

Neue Beobachtungen über diesen Punkt nach den von mir verbesserten Methoden in dem sehr zuverlässigen und bequemen, so wie deshalb zu empfehlenden Platinthermostat¹⁾ lassen mich meine Angabe als richtig aufrecht halten.

Selbst unter einem Luftstrome verliert nämlich der Leadhillit bei fast vierstündigem Erhitzen constant bei 210° keine Spur Wasser. Es ist deshalb zu vermuthen, dass bei den Hintze'schen Versuchen das Luftbad entweder die Temperatur nicht richtig angegeben oder bei wechselndem Gasdrucke vorübergehend höhere Temperatur gehabt hat.

Treibt man durch Concentration der Schwefelsäure im Platinthermostat die Temperatur auf 300°, so verliert der Leadhillit erst in längerer Zeit alles Wasser, vorher aber auch schon einen nicht unbedeutenden Theil seiner Kohlensäure. Dass unter diesen Umständen keine Ansicht das Vorhandensein von sogenanntem Krystallwasser annehmen darf, unterliegt wohl keinem Zweifel.

Aachen, Februar 1877.

¹⁾ Pogg. Ann. 1874, 152, 132.

Notiz über einige neue Phosphate des Mangan;

von

H. Laspeyres in Aachen.

Bei Versuchen über die Löslichkeit von Mineralien in sogenannter syrupdicker Phosphorsäure zur Prüfung ihrer Anwendbarkeit zur Unterscheidung einfacher Mineralien von Gemengen habe ich kürzlich einige neue, zum Theil krystallisirbare Phosphate¹⁾ erhalten, deren Zusammensetzung, Eigenschaften, so wie gegenseitige Beziehungen zu erforschen, einen Mineralogen zu weit von seinem eigentlichen Arbeitsgebiete abirren liesse.

Wenn ich in den folgenden Zeilen einige Notizen über die Darstellungs- und Erscheinungsweise dieser Salze der Oeffentlichkeit übergebe, so geschieht es in der Hoffnung, dass sich ein junger Chemiker zur näheren Erforschung dieser Phosphate finden möge. Löst man einen möglichst reinen Braunstein (z. B. Manganit) (oder ein Manganat oder ein Permanganat oder ein Manganosalz mit Salpetersäure) bei 100—110° in sogenannter syrupdicker Phosphorsäure auf, so bekommt man bekanntlich einen dunkel amethystblauen klaren Syrup — Barreswil'sche Probe — welcher sich kalt in jedem Maasse mit Wasser zu einer granat- bis rubinrothen Lösung verdünnen lässt.

Erhitzt man aber (alle Versuche wurden in Platingefässen ausgeführt) im Wasserbade dieselbe, so entfärbt sie sich bald mehr und mehr, vielleicht zuletzt ganz, ohne Gasentwicklung, unter Abscheidung eines sehr feinen grünlich grauen Schlammes am Boden — I. Phosphat.

Gut ausgewaschen und bei 106° getrocknet, ist es ganz licht grünlichgrau und erweist sich unter dem Mikroskope in polarisirtem Lichte, namentlich bei Einschaltung einer Gypslamelle, als krystallinisch und schwach

¹⁾ In der mir zugänglichen chemischen Literatur werden sie wenigstens nicht angeführt.

Laspeyres: Notiz über neue Phosphate d. Mangan. 321

doppellichtbrechend. In Wasser unlöslich, aber leicht durch das Filter gehend, zersetzt es sich, mit concentrirter Salzsäure gekocht, unter Chlorentwicklung zu einer gelben klaren Lösung, in welcher nur Mangan und Phosphorsäure nachgewiesen werden können. Beachtenswerth bleibt es, dass bei diesem und den folgenden Phosphaten das Mangan durch Schwefelammonium niemals als fleischfarbiges „wasserhaltiges“, sondern stets als schwarzgrünes „wasserfreies“ Schwefelmangan gefällt wird.

Das 100° trockne Phosphat giebt bei schwacher Rothgluth ziemlich viel Wasser ab und ändert seine Farbe in bräunlich aschgrau, verhält sich aber dann zu Salzsäure wie das ungeglühte.

Ueber 100—110° löst sich dieses Phosphat wieder in syrupdicker Phosphorsäure zu der ursprünglichen amethystfarbigen Lösung.

Sättigt man solche Phosphorsäure bei dieser Temperatur mit dem Phosphate, so scheiden sich aus dem klar abdecantirten Syrup beim weiteren Concentriren auf dem Sandbade ohne Entfärbung der Masse bis $\frac{1}{4}$ Mm. grosse, heiss amethystblaue, kalt prachtvoll dunkel rubinrothe, lebhaft glänzende Krystalle aus — II. Phosphat. Die Krystalle zeigen unter dem Mikroskope die Form einer sechsseitigen Tafel oder die eines nach einer Fläche tafelförmigen Rhomboëders und auch Rhombendodecaëders, dabei im polarisirten Lichte eine sehr starke Doppelbrechung des Lichtes.

Die Krystalle sind in Wasser unlöslich und vielleicht dieselbe Substanz, wie das bekannte pfirsichblüthfarbene Pulver des sogenannten Mangani-Metaphosphats (Geuther, Lehrbuch der Chemie 1870, S. 429), dessen Eigenschaften in den Lehrbüchern zum Theil widersprechend angegeben werden.

Concentrirt man die amethystblaue Phosphorsäure über der Gasflamme bei schwacher Rothgluth, so erhält man ein honiggelbes klares Glas — III. Phosphat — das sich in jeder Menge Wasser leicht zu einer klaren gelben Flüssigkeit löst.

Verraucht man in diesem Glase alle überschüssige Phosphorsäure, so bleiben feuerbeständige, lebhaft glänzende graue Krystallnadeln zurück — IV. Phosphat — welche stark doppelbrechend, unschmelzbar vor dem Gasgebläse, unlöslich in Wasser und Salzsäure sind und nur auf Mangan und Phosphorsäure reagieren.

Aachen, Februar 1877.

Beitrag zur Kenntniss des Pyrogallols;

von

Oscar Loew.

Für die Entscheidung der Frage, ob Pyrogallol als Sauerstoffüberträger verwendet werden könne, schien es mir von einiger Wichtigkeit, den Verlauf der Oxydation des Pyrogallols durch gewöhnlichen Sauerstoff genauer zu beobachten. — Es ist bekannt, dass reines Pyrogallol in wässriger Lösung an der Luft allmählich unter Sauerstoffaufnahme gelblich wird, ferner aus den Beobachtungen von H. Struve¹⁾, dass bei Anwesenheit mancher organischer Substanzen, wie Terpentinöl, Gummi, Speichel, Blutserum, kleine Krystallnadeln entstehen, welche sich gegen Alkalien wie Purpurogallin verhalten.

Da die Oxydation der reinen wässrigen Lösung²⁾ zu langsam vor sich geht, um ein genaueres Studium der Veränderungen in kürzerer Zeit zu ermöglichen, andererseits bei Gegenwart von Alkalihydraten und kohlensauren Alkalien dieselbe so beschleunigt wird, dass weit abstehende Produkte, wie Oxalsäure und Essigsäure gebildet

¹⁾ Jahresbericht 1872 und 1873.

²⁾ Es scheint bis jetzt noch nicht beobachtet worden zu sein, dass beim Lösen des Pyrogallols in Wasser eine nicht unbedeutliche Temperaturenniedrigung statt hat; 20 Grm. in 100 Cc. Wasser von 18° gelöst, erniedrigen die Temperatur auf 9°.

werden, so suchte ich nach einem Mittelweg, der in kleineren Zeiträumen den Verlauf der Veränderungen zu beobachten gestattete, und richtete mein Augenmerk auf das phosphorsaure Natron, in welchem ein Alkaliatom noch gewissermaassen eine schwach kaustische Natur darbietet. In der That findet hier die Oxydation mit einer mässigen Schnelligkeit statt, unter Bildung von, dem Pyrogallol noch nahestehenden, Produkten. Die der Luft ausgesetzte Lösung von Pyrogallol und phosphorsaurem Natron in einer nicht zu grossen Menge Wasser färbt sich langsam dunkel und verliert ihre schwach alkalische Reaction. Nach 1—2 Wochen bemerkt man die Bildung eines in Nadeln krystallisirenden Körpers (a), der zum Theil in der Flüssigkeit gelöst ist, woraus ihn Aether beim Schütteln aufnimmt. Neben diesem lassen sich noch zwei weitere Oxydationsprodukte erkennen, nämlich eins, welches erst nach Hinzufügung von Salzsäure mit Aether aus der Flüssigkeit ausgeschüttelt werden kann, und welches eine in Alkohol, Aether und Wasser leicht lösliche krystallisirende Säure darstellt (b), sodann ein zweites, welches sich als dunkle, in Wasser, Alkohol und Aether schwer lösliche Flocken beim Ansäuern ausscheidet (c). Bei dieser Oxydation entsteht weder Oxal- noch Essigsäure, wohl aber viel Kohlensäure.

Um die Wirkung des phosphorsauren Natrons besser beurtheilen zu können, wurden gleichzeitig Mischungen von Pyrogallol mit anderen Salzen der Luft ausgesetzt und längere Zeit beobachtet, wobei sich ergab, dass Alkalisalze mit den schwächeren Säuren (Essigsäure, Borsäure etc.) einen ähnlichen, jedoch viel geringeren Einfluss ausüben. Eine eigenthümliche Ausnahme macht das unterschweflige saure Natron, welches, ohne selbst Oxydation zu erleiden, eine weit gehende Oxydation des Pyrogallols bewirkt und als Sauerstoffüberträger eine nicht unbedeutende Rolle spielen zu können scheint. Chloride, Nitrate, Sulphate des Kalis und Natrons wirken nicht im Mindesten beschleunigend, wohl aber in schwachem Grade schwefelsaures Ammoniak, schwefelsaure Magnesia und Jodkalium.

Da der oben erwähnte Versuch mit phosphorsaurem Natron sich noch immer als zu zeitraubend erwies und die Ausbeute des in Nadeln krystallisirenden Produktes noch zu gering war, so versuchte ich, ob in dem S. 327 beschriebenen Schüttelapparat, den ich speciell für Oxydationen mit Luft oder Sauerstoffgas construiren liess, nicht zufriedenstellendere Resultate erzielt werden könnten. Zum ersten Versuch diente eine Mischung von 10 Grm. Pyrogallol und 50 Grm. phosphorsauren Natrons, gelöst in 250 Cc. Wasser. Der Apparat wurde auf 50° erwärmt und blieb eine halbe Stunde in Bewegung. Die Menge der gebildeten Kohlensäure war sehr beträchtlich und die dunkelbraune Flüssigkeit setzte bei eintägigem Stehen einen schwarzen feinpulverigen Bodensatz ab, der mit Salzsäure übergossen, flockig wurde und dem erwähnten Körper (c) dann mehr ähnelte. In Lösung fand sich viel des Produktes (b), aber nur sehr geringe Mengen der Nadeln (a). Beim folgenden Versuch wurde daher die Menge des Phosphats um die Hälfte verringert und die Temperatur auf 16° herabgesetzt, letztere aber bis auf 25° erhöht, als die Verzögerung zu bedeutend befunden wurde. Nach einer halben Stunde war die Oxydation so weit vorgeschritten, dass ich es für zweckmässig fand, die Agitation des Apparats zu unterbrechen. Hier war nun die Menge des ersten Oxydationsproduktes (a) bedeutend grösser, doch immerhin weniger als 10% des angewandten Pyrogallols. Eine glatte Ueberführung des letzteren in ein oder das andere Oxydationsprodukt scheint nicht möglich zu sein, denn bevor noch die ganze Menge desselben in das erste Oxydationsprodukt verwandelt ist, zeigen sich bereits die weiteren Produkte höherer Oxydation.

Jener in Nadeln krystallisirende Körper besitzt folgende Eigenschaften: Er ist sehr schwer löslich in Wasser, etwas mehr in Alkohol, noch besser in Aether und Chloroform, obgleich auch hier seine Löslichkeit keine bedeutende genannt werden kann. In phosphorsaurem Natron ist er unverändert löslich, kohlensaure und kaustische Alkalien verändern ihn rasch, wobei vorübergehend eine tief blaue

Färbung auftritt. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung wird er in schönen rothen Nadeln erhalten, ebenso beim Sublimiren, wobei jedoch ein Theil verkohlt. Der Schmelzpunkt liegt über 200°. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenoxydsalzen eine braunviolette Fällung, mit Kupfer- und Bleisalzen rothbraune Niederschläge, färbt Eisenchlorid dunkel und reducirt Fehling's Lösung und salpetersaures Silberoxyd.

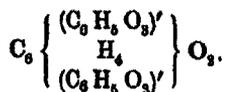
0,279 Grm. gaben 0,102 Grm. Wasser und 0,618 Grm. Kohlensäure, entsprechend 4,06% H und 60,41% C.

Eigenschaften und Zusammensetzung dieses Körpers stimmen auf den von Wichelhaus Pyrogallo-Chinon genannten Körper. Zwar giebt Wichelhaus an, derselbe sei in Wasser unlöslich, indessen ist dieses wohl nur eine zu strenge Auslegung seiner Schwerlöslichkeit. Mit diesem Körper scheint auch das von Girard durch Oxydation des Pyrogallols mit übermangansaurem Kali erhaltene und Purpurogallin genannte Produkt identisch zu sein, wenigstens wird diese Ansicht durch Girard's Analyse viel besser gestützt als die Hypothese Wichelhaus', nach welcher das Purpurogallin als Oxy-Pyrogallo-Chinon (welches nur 57,7% C verlangen würde) aufzufassen sein sollte. Folgende Zusammenstellung wird dies veranschaulichen:

	I.	II.	III.	IV.
C	60,09	60,0	60,41	60,83
H	4,88	4,0	4,06	3,91

- I. Zahlen, von Wichelhaus für Pyrogallo-Chinon erhalten.
- II. Zahlen, von Girard für Purpurogallin erhalten.
- III. Analyse des mit gasförmigem Sauerstoff erhaltenen Produkts.
- IV. Zusammensetzung des Pyrogallo-Chinons $C_{16}H_{14}O_8$.

Bei seiner Bildung treten in unserem Falle 3 Moleküle Pyrogallol zusammen unter Verlust eines Atoms Wasser und zweier Atome Wasserstoff, wie folgende Formulierung ausdrücken mag:



Im Pyrogallo-Chinon scheinen mehr als ein Atom Wasserstoff durch Metalle vertretbar zu sein; der Bleigehalt des durch essigsäures Blei hervorgerufenen Niederschlags deutet auf ein Gemenge nahezu gleicher Aequivalente: $C_{18}H_{10}Pb_2O_8$ und $C_{18}H_{12}PbO_8$.

0,871 Grm. Bleisalz gaben 0,486 Grm. Bleisulphat.

Von besonderem Interesse scheint mir die oben erwähnte, durch Alkalien hervorgerufene blaue Färbung zu sein. Dieselbe ist nämlich ausschliesslich an die Gegenwart von freiem Sauerstoff gebunden, eine Thatsache, die von Girard, Struve und Wichelhaus übersehen worden ist, und was man sehr einfach auf die Weise demonstrieren kann, dass man ausgekochte Lösungen von Pyrogallo-Chinon und kohlen-saurem Natron (letzteres sehr verdünnt) über Quecksilber zusammentreten lässt, wobei die gelbliche Lösung etwas dunkler wird, aber keine Spur einer blauen Färbung entsteht. Dieselbe zeigt sich aber sofort, wenn eine kleine Blase Luft oder Sauerstoffgas aufsteigt. Ich halte diese Reaction auf freiem oder in Wasser gelösten Sauerstoff für eine der empfindlichsten. Die Anwesenheit von Pyrogallol verhindert die Reaction, indem dieses den Sauerstoff zuerst in Beschlag nimmt.

In concentrirter wässriger Lösung zeigt Pyrogallol nicht nur zu Sauerstoff, sondern auch zu manchen anderen Gasen eine auffallende Verwandtschaft, so werden z. B. Stickoxyd und Cyan sehr lebhaft absorbirt. Letzteres erzeugt sofort einen weissen krystallinischen Niederschlag, der aus einer gleichen Anzahl von Atomen der beiden Substanzen besteht, also der Formel ($C_6H_6O_3, CN$) oder einem Vielfachen derselben entspricht.

0,400 Grm. gaben 80,7 Co. N bei 14° und 750 Mm., entsprechend 8,90 pCt. N (verlangt 9,22).

Das Pyrogallolecyanid besitzt eine sehr geringe Beständigkeit, schon bei längerem Aufbewahren, rascher bei 100° , erleidet es Zersetzung. Beim Erhitzen zerfällt es in weisse sublimirende Nadeln (Pyrogallol?) und in einen

Loew: Schüttel-Apparat zu Oxydat. mit Sauerstoffgas. 327

braunrothen, harzartigen, in Alkohol löslichen Rückstand, der in höherer Temperatur voluminöse Kohle hinterlässt. Concentrirte Salzsäure verwandelt es in ein Aggregat langer weisser Nadeln, die schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erwärmen, Kohlensäure entwickeln; nach dem Aufkochen finden sich neben Salmiak und geringen Mengen Oxalsäure zwei Spaltungsprodukte, von welchen das eine aus der sauren Flüssigkeit durch Aether ausgeschüttelt werden kann und sich als Pyrogallol (durch das Verhalten zu Eisenoxydulsalzen, Sauerstoff absorbirende Eigenschaften etc.) zu erkennen gab, welches also hier auf analoge Weise regenerirt wird, wie die Amidobenzoösäure aus ihrem Cyanid. Die Elementaranalyse bestätigte übrigens noch die Zusammensetzung:

0,345 Grm. gaben 0,155 Grm. Wasser und 0,721 Grm. Kohlensäure, entsprechend 56,99 pCt. C und 4,99 pCt. H, berechnet für Pyrogallol 57,14 pCt. C und 4,76 pCt. H.

Pyrogallol vereinigt sich auch mit Cyanamid. Werden ätherische Lösungen beider Körper gemengt, so entsteht keinerlei Veränderung; wird aber die wässrige Lösung des Gemenges verdunstet, so entsteht eine in Aether unlösliche Verbindung. Eine eingehende Untersuchung ist nicht beabsichtigt.

Physiologisches Institut zu Leipzig.

Schüttel-Apparat zu Oxydationen mit Sauerstoffgas;

von

Oscar Loew.

(Hierzu eine Figurentafel.)

Der in beifolgender Zeichnung veranschaulichte Apparat lässt sich dazu benutzen, ein gegebenes Volum Flüssigkeit kürzere oder längere Zeit mit Sauerstoffgas in

328 Loew: Schüttel-Apparat zu Oxydat. mit Sauerstoffgas.

innigste Berührung zu bringen und so eine Beschleunigung von Vorgängen zu erzielen, die sonst nur sehr langsam sich vollziehen. Er besteht aus einem Cylinder von Messing, in welchem zwei mit in einander greifenden, in entgegengesetzter Richtung sich bewegendenden Flügeln versehene Axen angebracht sind, und der sich auf einem Holzgestell eingeschraubt befindet, welches unten behufs Ermöglichung des Erwärmens ausgeschnitten ist. An beiden Enden des Cylinders sind Deckel mit Kautschuk-Unterlage aufgeschraubt, welche behufs Reinigung des Apparates abgenommen werden können.

Wird der Apparat nun zu etwa ein Drittel mit der zu oxydirenden Flüssigkeit gefüllt, dann mit Sauerstoffgas die Luft verdrängt, die Oeffnungen geschlossen und das Triebrad in Bewegung gesetzt, so wird bei dem beträchtlichen Unterschied der Durchmesser desselben und der Räder der Cylinderaxen ein heftiges Durchpeitschen mit Sauerstoff erzielt, indem die von den unteren Flügeln herumgeschleuderte Flüssigkeit gegen die sich im Sauerstoffgas drehenden oberen Flügel stösst und in feine Theilchen zerstäubt wird. Zur innigen Berührung und stetigen Erneuerung der Oberfläche gesellt sich also noch eine heftige mechanische Bewegung des Sauerstoffs gegen die zu oxydirende Flüssigkeit. Das Triebrad könnte leicht mit einer Maschine in Verbindung gesetzt werden und so der Apparat Tage lang ununterbrochen in Thätigkeit bleiben. Aber auch schon bei einer mässigen Bewegung mit der Hand lässt sich eine 500malige Umdrehung der Cylinderaxen in der Minute erreichen. Man leitet von Zeit zu Zeit frischen Sauerstoff ein und verdrängt durch diesen das Gas im Cylinder, welches aufgefangen und analysirt werden kann. Durch eine der Oeffnungen kann ein Thermometer eingesenkt werden.

Die Dimensionen des von mir benutzten Apparates sind die folgenden:

Länge des Cylinders = 35 Cm., Durchmesser
= 12 Cm.

Unteres Axenrad = 2,5 Cm., oberes = 2 Cm.,

Triebrod 25 Cm. Durchmesser.

Axenflügel 5 Cm. lang, 4 Cm. breit.

Zur Transmission empfiehlt sich die Anwendung einer starken Darmseite.

Neue Methode zur Analyse der Milch und über ein vom Milchzucker verschiedenes Kohlenhydrat in der Kuhmilch;

von

H. Ritthausen.

Der Mangel an einer Methode der Milchanalyse, welche gestattet, zugleich neben Fett, Milchzucker, Wasser u. s. w. die Gesamtmenge der Eiweisskörper (Casein, Eiweiss) bequem und genau zu bestimmen, ist schon vielfach empfunden worden; bekannt ist ja, dass auch die Methode von Hoppe-Seyler¹⁾ zur Bestimmung von Casein und Eiweiss nicht die gesammte Menge an Protein-substanz ergibt und nach Fällung des Eiweisses durch Kochen eine grössere oder geringere Menge eines nach diesem Verfahren nicht fällbaren Körpers in der Flüssigkeit zurückbleibt.

Nun hat Liebermann²⁾ auf Grund vorausgegangener Versuche von Biedert³⁾, Girgensohn und Taraszke-wicz⁴⁾ in der Tanninlösung, wie sie von den zuletzt Genannten benutzt wurde, ein Mittel gefunden, die vollständige Ausfällung sämtlicher Eiweisssubstanzen zu erzielen und ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung

¹⁾ Hoppe-Seyler, *physiolog. chem. Analyse*, S. 367.

²⁾ Liebig's *Annalen* 181, 90—102.

³⁾ Virchow, *Archiv* 60, 358.

⁴⁾ Maly, *Jahresbericht* (1873) 3, 121.

angegeben, das wohl ganz befriedigende Resultate zu liefern vermag; indessen ist dasselbe nicht so einfach, dass man es bequem nennen könnte und scheint ausserdem die vom Tanninniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit nicht geeignet, um noch den Milchzucker darin zu bestimmen. Girgensohn und Taraszekwicz trocknen den mit Wasser gut ausgewaschenen Tanninniederschlag, extrahiren dann mittelst kochenden Petroleumäthers Fett, danach mit kochendem Alkohol Tannin und berechnen den Rückstand, der natürlich noch Bestandtheile der Milchasche (Phosphate) enthält, als Proteinsubstanz. Liebermann dagegen bestimmt den Stickstoffgehalt dieses Niederschlages und berechnet daraus die Menge der Eiweisskörper; unter Anwendung dieser Methode beweist er die Unzulänglichkeit verschiedener zu demselben Zweck angewendeter Methoden, und findet, dass nur die ältere von Haidlen ein genaues Resultat in Bezug auf die Menge der Eiweisskörper ergibt.

Die von mir schon vor längerer Zeit angestellten Untersuchungen über Verbindungen verschiedener Eiweisskörper: Legumin, Conglutin, Gluten-Casein, Milch-Casein und Gliadin, mit Kupferoxyd¹⁾, die zu dem Ergebniss führten, dass die betreffenden Körper aus Auflösungen durch Kupferoxyd unverändert und vollständig gefällt werden, leiteten von selbst auf die Idee, dies Verhalten zur quantitativen Bestimmung der gesammten Eiweisssubstanzen der Milch zu benutzen und ein Verfahren der Milchanalyse darauf zu gründen. Durch eine Reihe von Versuchen hatte ich die Gewissheit erlangt, dass die Eiweisskörper der Milch: Casein, Eiweiss und Lactoprotein (nach Millon) vollständig gefällt werden; einige mit Eiereiweiss ausgeführte Versuche (über welche ich noch besonders zu berichten habe) überzeugten mich ebenso, dass die Fällung desselben mittelst Kupfersalzes und Kali vollständig und von keinen Zersetzungserschei-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 5, 215 (1872) u. 7, 861 (1873), ebenso Ritthausen, die Eiweisskörper der Getreidearten etc.

nungen begleitet ist. Wenn nun auch an der Anwendbarkeit des Verfahrens zur genauen quantitativen Bestimmung der Milch-Eiweisssubstanzen nicht zu zweifeln war, so schien es mir doch angemessen, auf specielle Andeutungen hierüber so lange zu verzichten, als die Brauchbarkeit durch eine grössere Anzahl von Milch-Analysen und einige damit zusammenhängende Untersuchungen nicht erprobt war.

Inzwischen hat Taraszkwicz (Maly, Jahresbericht 1873, S. 123) versucht, eine Lösung von essigsauerm Kupfer als Titrirflüssigkeit auf Casein (soll wohl heissen: auf die gesammte Proteinsubstanz) der Milch zu verwenden und glaubt der Verfasser, das Titriren des Caseins durch diese Kupferlösung empfehlen zu können behufs Werthbestimmung der Milch. Ich habe die Methode auf die Genauigkeit der damit zu erzielenden Resultate noch nicht geprüft, so dass ich mich eines Urtheils darüber enthalten muss; indessen scheinen mir einige Voraussetzungen, auf welchen die Methode beruht, nicht ganz richtig zu sein und hege ich einige Zweifel, dass in der bei der Reaction sich bildenden, schwach essigsauen Flüssigkeit die Fällung der Proteinsubstanz vollständig ist und unter diesen Verhältnissen die Verbindung der Eiweisskörper mit Kupferoxyd eine constante Zusammensetzung hat, so wie, dass das Ende der Reaction sich sicher bestimmen lässt und aus dem Verbrauch an Kupfer ein zuverlässiger, untrüglicher Schluss auf die Menge der Eiweisssubstanzen gemacht werden kann.

Ich habe bei meinen Versuchen an der gewichtsanalytischen Bestimmung der Eiweisskörper festgehalten und die weiterhin mitzutheilenden Resultate dürften darthun, dass sie sehr befriedigend sind.

Die bei Weitem grösste Zahl der Bestimmungen ist unter Anwendung einer Lösung von essigsauerm Kupfer, die im Liter 50 Grm. käufliches Salz, also in 10 Cc. 0,0995 CuO enthielt, ausgeführt worden; zuletzt bin ich jedoch zu schwefelsauerm Kupfer übergegangen, als sich zeigte, dass die damit erhaltenen Fällungen sich etwas

332 Ritthausen: Analyse d. Miloh u. ein v. Milchzucker

rascher klar absetzen und sonst gleich gute Resultate erlangt werden; 63,5 Grm. krystallisirtes reines Kupfersalz werden zu 1 Liter gelöst und entsprechen 10 Cc. dieser Lösung 0,2 Grm. CuO.

Als principielle Grundlage der Bestimmung wurde betrachtet, dass nach dem Zusatz der Kupferlösung zur Miloh sofort eine solche Menge Kali- oder Natronlauge hinzuzufügen sei, die gerade hinreicht, die angewendete Menge Kupfersalz zu zersetzen, und wurde der Bequemlichkeit wegen die Kalilauge so gestellt, dass 10 Cc. derselben 10 Cc. der Kupferlösung entsprachen. Dies ist nothwendig, um die Bildung von Niederschlägen, die basisches Kupfersalz enthalten, zu verhüten. Da die Miloh aber Triphosphate und freies Alkali enthält, so wird ein Theil des Kupfersalzes hierdurch zersetzt, und sind in der Regel nur etwa $\frac{7}{10}$ des berechneten Alkalis erforderlich, um die gesammte Menge des Kupferoxyds in die Fällung überzuführen. Die Flüssigkeit, in welcher die Fällung erzeugt worden ist, darf in keinem Falle alkalisch reagiren, sondern muss entweder neutral sein oder eine eben noch wahrnehmbare saure Reaction zeigen; beim geringsten Ueberschuss von Alkali bleibt die Flüssigkeit, in Folge der Löslichkeit des Casein-Kupfers in Kali oder Natron, trübe und behält nach endlicher Abscheidung des Unge lösten eine bläuliche Farbe; ist sie dagegen merklich sauer, so bleibt, obwohl die Abscheidung des Gefällten rasch und unter völliger Klärung erfolgt, Kupfer in Lösung.

Auf 20 oder 10 Cc. Miloh, die in jedem Falle noch gewogen wurden, wandte ich 9 oder 4,5 Cc., in mehreren Fällen auch nur 8 und 4 Cc. essigsäures Kupfer oder 10 resp. 5 Cc. schwefelsäures Kupfer an; immer wurde die Miloh auf das mindestens 20fache ihres Volumens verdünnt. Der Niederschlag setzt sich bei Anwendung von schwefelsaurem Kupfer so rasch ab, dass die überstehende klare farblose Flüssigkeit bald mittelst eines kleinen Tropfhebers durch ein gewogenes Filter filtrirt, der Rückstand durch Aufrühren in Wasser und Decantiren gewaschen

und in verhältnissmässig kurzer Zeit auf's Filter gebracht werden kann.

Die abgehobene oder filtrirte Flüssigkeit nebst den Waschwässern dient zur Bestimmung des Milchezuckers nach der Fehling'schen Methode, und da dieser vollständig darin enthalten ist, die Lösung auch, wenn richtig gearbeitet wurde, kein Kupfer oder nur minimale Mengen davon, die für die Genauigkeit der Resultate bedeutungslos sind, enthält, so fallen die Bestimmungen eben so genau aus, wie nach jeder anderen Bestimmungsmethode.¹⁾

Der Kupferniederschlag enthält ausser den an Kupfer gebundenen Proteinstoffen die gesammte Menge des in der angewandten Milch enthaltenen Fettes, das durch wiederholtes Aufgiessen von Aether, bis dieser fettfrei abläuft, leicht vollständig gelöst und aus der Lösung zur quantitativen Bestimmung gewonnen werden kann. Die Resultate der Fettbestimmung sind genau und stimmen mit den nach anderen Methoden aus derselben Milch erhaltenen vollkommen überein. Es ist indessen nöthig, um die Fette schnell und vollständig bei gewöhnlicher Temperatur mittelst Aether zu lösen und abzuscheiden, den Kupferniederschlag zuvor mit einer geringen Menge absoluten Alkohol zu waschen und die am Filter festsetzende Masse mit dem Platinspatel vorsichtig abzulösen und etwas

¹⁾ Derartige Filtrate, bei Darstellung grösserer Mengen der Kupferverbindungen gewonnen, wurden zur Prüfung auf einen Gehalt an Stickstoff eingedampft und der trockne Rückstand zur Stickstoffbestimmung verwendet. Bei einem minimalen Gehalt an Kupfer wurden in 2 solcher Rückstände gefunden: 1) 0,37 pCt. und 2) 0,811 pCt. N; da nun 100 Thle. dieser Rückstände ca. 1800 Grm. Milch entsprechen, so würden sich 0,028 pCt. und 0,024 pCt. der Milch als nicht gefüllt ergeben. Indessen fand sich in der zur Fällung des Kupferniederschlags benutzten Kalilauge eine so grosse Menge Salpetersäure, dass jene Stickstoffmenge auf die angewandte Kalilauge zurückzuführen war. In keinem einzigen der zahlreichen Versuche liess sich in dem Filtrat bei Anwendung der empfindlichsten Reagentien auf Albuminate (z. B. Quecksilbernitrat, Gerbsäure u. s. w.) eine Spur von diesen nachweisen.

zu zertheilen. Der ablaufende, durch aufgenommenes Wasser verdünnte Alkohol wird, weil er etwas Fett auflöst und mit fortreisst, zugleich mit der Aetherlösung zur Fettbestimmung verwendet.

Nach der Entfettung des Niederschlags, die in kurzer Zeit bewirkt ist, wird die rückständige Masse noch mit absolutem Alkohol gewaschen, um Aether und noch zurückgebliebenes Wasser zu entfernen, dann über Schwefelsäure getrocknet und verbleibt danach als hellblaue, leicht zerreibliche Substanz von erdigem Ansehen. Bei ungenügender Entwässerung durch Alkohol oder zurückgebliebenem Gehalt an Fett wird sie als dunkelblaue glasige Masse erhalten, deren Bildung jedenfalls vermieden werden muss, weil die Substanz dann nur nach anhaltendem Trocknen wasserfrei zu erhalten, oder bei Gehalt an Fett die Bestimmung der Proteinsubstanzen ungenau und unbrauchbar ist, ebenso wie die Bestimmung der Fette.

Der Rückstand wird nun gewogen, hierauf bei 125° etwa 1—2 Stunden, nach welcher Zeit stets Gewichtskonstanz eintritt, getrocknet, und nachdem nun das Gewicht ermittelt ist, vorsichtig, anfänglich bei geringer Hitze, geglüht, bis die in dieser Verbindung leicht verbrennliche Proteinsubstanz vollständig verbrannt ist. Aus dem Gewichtsverlust ergibt sich die Menge der in der angewandten Milch enthaltenen Eiweisskörper. Das Gewicht des Glührückstandes wurde in allen Fällen grösser gefunden, als die Menge des angewandten Kupferoxyds, in Folge eines Gehalts des Niederschlags an gleichzeitig gefällter Phosphorsäure und einer geringen Menge von der Proteinsubstanz entstammender Schwefelsäure. Da die Grösse dieses Ueberschusses in den zahlreichen Versuchen sehr wechselnd gefunden wurde, so liess sich leider keine brauchbare Constante ermitteln, die, zu dem angewandten Kupferoxyd hinzugerechnet, gestattet hätte, die Menge der Proteinsubstanz direct aus dem getrockneten Kupferniederschlag ohne Verbrennung und Glühen festzustellen. Der Glührückstand ist in jedem Falle auf einen Gehalt an Kohle zu untersuchen, und falls ein solcher ge

funden würde, derselbe durch Wägung auf einem gewogenen Filter zu bestimmen und die gefundene Menge dem Glühverlust, also der Proteinsubstanz, hinzuzurechnen.

Es können sonach in ein und derselben Portion Milch sämtliche Bestandtheile, Wasser und Salze ausgenommen, mit grosser Genauigkeit bestimmt werden; es sind am besten 10, höchstens 20 Cc., nach erfolgter Abmessung noch zu wägender Mengen Milch anzuwenden; 5 Cc. würden zur Gewinnung genauer Resultate ebenso genügen. Da das Untersuchungsmaterial in der Regel nicht wieder zu beschaffen und nach längerem Stehen zu analytischen Untersuchungen nicht mehr tauglich ist, so sind für den Fall des Misslingens einer Bestimmung stets zwei davon auszuführen.

Der Gehalt an Wasser, resp. Trockensubstanz wird für ca. 2—3 Cc. Milch, die man auf 10—15 Grm. geglühten reinen Quarzsand, nachdem dessen Gewicht nebst dem des Tiegels genau bestimmt ist, tropft und dann wägt, durch mehrstündiges Trocknen bei 105° in bekannter Weise ermittelt. Gewichtsconstanz ist schon nach 1- bis 2stündigem Trocknen erreicht, wenn die Mischung mittelst eines mitgewogenen Glasstäbchens wiederholt umgerührt wird; die Wägungen werden dann unter Auflegen einer kleinen Glasscheibe mit Ausschnitt ausgeführt.

Die Summe der Zahlen für Proteinsubstanz, Fett und Zucker giebt, verglichen mit der gefundenen Trockensubstanz, die Menge der Salze; da die Proteinsubstanz bei dem angegebenen Verfahren aschefrei gefunden und berechnet wird, so darf die Differenz zwischen dieser Summe und der Trockensubstanz, obwohl sie alle Fehler der einzelnen Bestimmungen mit einschliesst, unbedenklich für den Gehalt der Milch an Aschenbestandtheilen in Rechnung gebracht werden. Um ihr den möglich höchsten Grad von Genauigkeit zu geben, würde es allerdings erforderlich sein, die im Glührückstande des Proteinkupfers enthaltene Schwefelsäure zu bestimmen; die Milch enthält keine Schwefelsäure, es wird also das Gewicht des Rückstandes um den Betrag der aus den Eiweisssubstanzen

336 Ritthausen: Analyse d. Milch u. ein v. Milchzucker

gebildeten Säure zu hoch, die Proteinsubstanz dem entsprechend um eben so viel zu niedrig und die zuletzt sich ergebende Differenz — die Asche — um denselben Betrag zu hoch berechnet. Da 10 Grm. Milch im Mittel 0,84 Grm. Proteinsubstanz mit einem Schwefelgehalt von 1 pCt., also 0,0084 Grm. Schwefel enthalten, welche beim Verbrennen 0,0085 Schwefelsäure hinterlassen, so ergibt sich die Menge des Rückstandes um ca. 8 Mgrm. oder 0,08 pCt. zu hoch, die Proteinsubstanz um 0,08 pCt. zu niedrig und die Asche um 0,08 pCt. zu hoch. Weil indessen ein Theil der Schwefelsäure bei zuletzt starkem Glühen des Rückstandes sich verflüchtigt, so kann die auf Bestimmung der zurückgebliebenen Schwefelsäure gegründete Correction nicht hinreichend genau sein, und entschädigt sie daher nicht für den damit verbundenen Zeitaufwand; dagegen wird hierdurch der Fehler in der Berechnung so wesentlich vermindert, dass ich von der Ausführung der Correction überhaupt absehen zu dürfen glaubte.

Resultate der ausgeführten Untersuchungen.

Es sollen nun von den sehr zahlreichen Bestimmungen und Untersuchung vieler Milchproben zunächst diejenigen speciell angegeben werden, aus welchen sich die Anwendbarkeit der besprochenen Methode der Analyse zweifellos ergibt; die älteren in den Jahren 1872 — 1873 angestellten Versuche bleiben, da sie nur zur vorläufigen Orientirung dienen sollten, unberücksichtigt.

I. Milch von Born in Fuchsberg (wurde zur speciellen Untersuchung zugesandt).

- a) 20 Cc. = 20,8319 Grm. gaben mit 8 Cc. essig. Kupfer Cu-Niederschlag 0,8705 Grm. mit 0,1782 Grm. Glührückstand = 0,9921 Proteinsubstanzen oder 3,355 pCt.
- b) 20 Cc. = 20,6193 Grm. gaben 0,5519 mit Essigsäure gefälltes Casein = 2,61 pCt.;
im Filtrate des Caseins nach Abscheidung des Albumins: 0,982 Grm. Milchzucker = 4,51 pCt.
- c) 10,179 Grm. gaben 1,4921 Grm. Trockensubstanz = 14,07 pCt. und 0,5968 Grm. Fett = 5,86 pCt.

verschiedenes Kohlenhydrat in der Kuhmilch. 337

Die Zusammensetzung ist demnach:

H ₂ O	86,98 pCt.	
Proteinstoffe	8,85 „	davon 2,61 pCt. Casein.
Fett	5,78 „	
Zucker	4,51 „	
Salze	0,48 „	

II. Milch aus der Holsteiner Meierei in Königsberg.

- a) 20 Co. = 20,6691 Grm. gaben mit 9 Co. essigs. Cu 0,9885 Cu-Niederschlag = 4,298 pCt. mit 0,2148 Grm. Asche und 0,6737 Grm. Proteinsubst. = 3,259 pCt.
- b) 20 Co. = 20,6919 Grm. gaben desgl. 0,8807 Cu-Niederschlag = 4,256 pCt. mit 0,218 Glührückstand und 0,6777 Proteinsubst. = 3,275 pCt.
- c) 20 Co. = 20,7088 Grm. gaben nach der Methode von Hoppe-Seyler:
- | | |
|----------------|------------------|
| 0,5255 Casein | = 2,588 pCt. und |
| 0,0845 Eiweiss | = 0,408 „ |
- d) 12,0861 Grm. gaben 1,9441 Trockensubst. = 11,161 pCt. und 0,8864 Grm. Fett = 2,738 pCt.

Die Zusammensetzung ist:

Wasser	88,989 pCt.	
Proteinsubstanzen	3,267 „	} mit Casein 2,588 pCt. „ Eiweiss 0,408 „
Fett	2,783 „	
Zucker und Salze	5,211 „	
100,000		

III. Milch von Maternhof.

- a) 20 Co. = 20,6156 Grm. gaben mit 9 Co. essigs. Cu, 0,8874 Cu-Niederschlag = 4,062 pCt.
- b) 20 Co. = 20,654 Grm. gaben desgl. 0,8816 Cu-Niederschlag = 4,026 pCt. 0,661 Grm. Fett = 3,200 pCt.
- c) 20 Co. = 20,682 Grm. gaben desgl. 0,8809 Cu-Niederschlag = 4,027 pCt. mit 0,2116 Grm. Glührückstand und 0,6198 Grm. = 3,004 Proteinsubstanzen.
Fett 0,6585 Grm. = 3,167 pCt.
- d) 20 Co. = 20,6211 Grm. gaben nach Hoppe-Seyler:
- | | |
|----------------|-----------------|
| 0,4826 Casein | = 2,34 pCt. und |
| 0,0622 Eiweiss | = 0,309 „ |
- e) 14,1711 Grm. gaben 1,5944 Trockensubst. = 11,251 pCt.

Die Zusammensetzung ist im Mittel:

338 Ritthausen: Analyse d. Milch u. ein v. Milchzucker

Wasser	88,749 pCt.	
Proteinstoffe	3,004 "	} mit Casein 2,840 pCt. " Eiweiss 0,889 "
Fett	3,188 "	
Zucker und Salze	5,064 "	

IV. Milch von einem Gute auf den Hufen bei Königsberg.

- a) 20 Co. = 20,8279 Grm. gaben mit 9 Co. essigs. Cu 0,9989 Cu-Niederschlag = 4,552 pCt. mit 0,2925 Asche und 0,7065 Proteinsubst. = 3,425 pCt.; Fett 0,6970 = 3,379 pCt.
- b) 20 Co. = 20,8368 Grm. gaben mit 9 Co. essigs. Cu 0,9623 Cu-Niederschlag = 4,662 pCt. mit 0,3491 Glührückstand und 0,7191 Proteinsubst. = 3,484 pCt.
Fett = 0,824 Grm. = 3,834 pCt.
- c) 13,5215 Grm. gaben 1,5881 Grm. Trockensubst. = 11,745 pCt. und 0,4406 Grm. Fett = 3,258 pCt.

Zusammensetzung im Mittel:

Wasser	88,265 pCt.
Proteinsubstanz	3,455 "
Fett	3,334 "
Zucker und Salze	4,966 "

V. Milch von Molsehn.

- a) 20 Co. = 20,5527 Grm. gaben mit 9 Co. essigs. Cu 0,6922 Grm. Cu-Niederschlag mit 0,1939 Glührückstand und 0,4938 Proteinsubst. = 2,424 pCt.
Fett = 0,5045 Grm. = 2,454 pCt.
- b) 20 Co. = 20,6035 Grm. gaben nach Hoppe-Seyler:
0,4924 Grm. Casein = 2,099 pCt.
0,0445 " Eiweiss = 0,216 "
0,9480 " Milchzucker = 4,553 "
- c) 15,1608 Grm. gaben 1,5226 Grm. Trockensubst. = 10,04 pCt. und 0,371 Grm. Fett = 2,446 pCt.

Zusammensetzung im Mittel:

Wasser	89,960 pCt.	
Proteinsubstanzen	2,424 "	} mit 2,099 Casein. " 0,216 Eiweiss.
Fett	2,450 "	
Zucker	4,552 "	
Salze	0,614 "	

verschiedenes Kohlenhydrat in der Kuhmilch. 339

VI. Von Molseihen.

- a) 20 Co. = 20,577 Grm.; 9 Co. essigs. Cu.
 0,9840 Cu-Niederschlag mit 0,2271 Glührückst. und 0,7069 Pro-
 teinsubstanz = 3,485 pCt.
 Fett = 0,6089 = 2,959 pCt.
 Zucker = 0,914 = 4,441 „
- b) 20 Co. = 20,6119 Grm., wie a; Cu-Niederschlag: 0,9196 mit
 0,2286 Asche und 0,6960 = 3,376 pCt. Proteinsubst.
 Fett = 0,6147 = 2,982 pCt.
 Zucker = 0,913 = 4,469 „
- c) 20 Co. = 20,5991 gaben nach Ausfällung von Casein u. Eiweiß
 0,918 Milchzucker = 4,457 pCt.
- d) 20 Co. = 20,6911 gaben 2,8465 Grm. Trockensubst. = 11,84 pCt.

Zusammensetzung im Mittel:

Wasser	89,660 pCt.
Proteinsubstanzen	3,405 „
Fett	2,970 „
Zucker	4,450 „
Salze	0,515 „

VII. Milch aus der Holsteiner Meierei in Königsberg.

- a) 20 Co. = 20,6092 Grm.; 9 Co. essigs. Cu.
 Cu-Niederschlag = 0,6973 = 4,064 pCt. mit 0,2149 Glührückst.
 und 0,8224 Proteinsubst. = 3,021.
 Fett = 0,5267 Grm. = 2,556 pCt.
 Zucker = 0,881 „ = 4,322 „
- b) 10 Co. = 10,8364 Grm.; 4,5 Co. essigs. Cu.
 Cu-Niederschlag = 0,4190 = 4,064 pCt. mit 0,1075 Glührückst.
 und 0,9115 Proteinsubst. = 8,014 pCt.
 Fett = 0,2855 Grm. = 2,57 pCt.
 Zucker = 0,452 „ = 4,373 „
- c) 20 Co. = 20,6244 Grm.; 8 Co. essigs. Cu.
 Cu-Niederschlag = 0,809 Grm. = 3,923 pCt. mit 0,1881 Glührückst.
 und 0,6209 Proteinsubst. = 3,010 pCt.
 Fett = 0,5825 Grm. = 2,582 pCt.
 Zucker = 0,877 „ = 4,251 „
- d) 10 Co. = 10,8419 Grm.; 4 Co. essigs. Cu.
 Cu-Niederschlag = 0,408 Grm. = 3,896 pCt. mit 0,0987 Glührückst.
 und 0,8093 Proteinsubst. = 2,99 pCt.
 Fett = 0,2783 Grm. = 2,642 pCt.
 Zucker = 0,444 „ = 4,298 „
- e) 2,4581 Grm. gaben 0,2691 Trockensubst. = 10,86 pCt.
- f) 23,6068 Grm. gaben Fett, nach dem Verfahren von Hoppe-
 Seyler bestimmt: 0,5799 = 2,47 pCt.

340 Ritthausen: Analyse d. Milch u. ein v. Milchsucker

Zusammensetzung im Mittel:

Wasser	89,140 pCt.
Proteinsubstanzen	8,015 „
Fett	2,587 „
Zucker	4,494 „
Salze	0,764 „

VIII. Milch von Langendorf:

- a) 20 Co. = 20,5894 Grm.; 10 Co. schwefels. Cu.
Cu-Niederschlag = 0,9114 Grm. = 4,426 pCt. mit 0,2412 Glührückstand und 0,6708 Proteinsubst. = 3,254 pCt.
Zucker = 0,981 Grm. = 4,521 pCt.
- b) 20 Co. = 20,5972 Grm.; 10 Co. schwefels. Cu.
Cu-Niederschlag 0,9284 Grm. = 4,507 pCt. mit 0,251 Glührückst. und 0,6774 Grm. Proteinsubst. = 3,288 pCt.
Zucker = 0,914 Grm. = 4,487 pCt.
- c) 20 Co. = 20,6264 Grm.; 9 Co. essigs. Ca.
Fett = 0,8887 Grm. = 3,898 pCt.
Zucker = 0,940 „ = 4,557 „
- d) 20 Co. = 20,588 Grm. gaben nach dem Verfahren von Hoppe-Seyler:
Casein 0,5088 Grm. = 2,444 pCt.
Eiweiss 0,0880 „ = 0,408 „
Zucker (nach Fehling) 0,989 „ = 4,560 „
- e) 2,8984 Grm. gaben 0,2787 Trockensubst. = 11,844 pCt.

Zusammensetzung im Mittel:

Wasser	89,356 pCt.	
Proteinsubstanzen	3,371 „	} mit Casein 2,444. „ Eiweiss 0,408.
Fett	3,898 „	
Zucker	4,546 „	
Salze	0,469 „	

IX. Milch vom Gute Kalthof bei Königsberg.

- a) 20 Co. = 20,4905 Grm.; 10 Co. schwefels. Cu.
Zucker = 0,920 Grm. = 4,782 pCt.
- b) 20 Co. = 20,5445 Grm.; wie a.
Cu-Niederschlag = 0,9525 Grm. = 4,686 pCt. mit 0,2586 Glührückstand und 0,66989 Proteinsubst. = 3,379 pCt.
Fett = 0,8292 Grm. = 3,063 pCt.
Zucker = 0,974 „ = 4,740 „
- c) 20 Co. = 20,5712 Grm. gaben nach Fällung von Casein und Eiweiss:
Zucker = 0,979 Grm. = 4,759 pCt.
- d) 3,0688 Grm. gaben 0,358 Grm. Trockensubstanz = 11,688 pCt.

verschiedenes Kohlenhydrat in der Kuhmilch. 341

Zusammensetzung:

Wasser	89,817 pCt.
Proteinsubstanzen	3,879 „
Fett	3,082 „
Zucker	4,760 „
Salze	0,492 „

X. Milch aus der Holsteiner Meierei; Analyse von Herrn Settegast, Assistent.

- a) 10 Co. = 10,4247 Grm.; 5 Co. schwefels. Cu.
Cu-Niederschlag = 0,4901 Grm. = 4,701 pCt. mit 0,1169 Glührückstand und 0,8732 Proteinsubst. = 8,58 pCt.
Fett = 0,8421 Grm. = 8,28 pCt.
- b) 20 Co. = 20,576 Grm.; 10 Co. schwefels. Cu.
Cu-Niederschlag = 0,9704 Grm. = 4,76 pCt. mit 0,225 Glührückstand und 0,7454 Grm. Proteinsubst. = 8,82 pCt.
Fett = 0,6797 Grm. = 8,30 pCt.
- c) 20 Co. = 20,5083 Grm.; 9 Co. essigs. Cu.
Cu-Niederschlag = 0,9208 Grm. = 4,491 pCt. mit 0,1884 Glührückstand und 0,7874 Proteinsubst. = 8,69 pCt.
Fett = 0,6787 Grm. = 8,28 pCt.
- d) 10,8729 Grm. gaben nach dem Verfahren von Hoppe-Seyler:
Casein 0,2686 Grm. = 2,59 pCt.
Eiweiss 0,0222 „ = 0,22 „
Zucker (nach Fehling) 0,4760 „ = 4,58 „
- e) 18,4278 Grm. gaben Fett 0,429 Grm. = 3,11 pCt.
- f) 2,0868 Grm. gaben Trockensubst. 0,2562 Grm. = 12,32 pCt.

Zusammensetzung im Mittel:

Wasser	87,76 pCt.	
Proteinsubstanzen	3,83 „	} mit Casein 2,59. „ Eiweiss 0,22.
Fett	3,28 „	
Zucker	4,58 „	
Salze	0,72 „	

XI. Milch aus der Holsteiner Meierei; von Settegast analysirt.

- a) 10,209 Grm.; 5 Co. schwefels. Cu.
Cu-Niederschlag 0,4495 Grm. = 4,38 pCt. mit 0,1149 Glührückstand und 0,8886 Proteinsubst. = 8,26 pCt.
Fett = 0,8982 Grm. = 8,80 pCt.
- b) 20,9073 Grm.; 10 Co. schwefels. Cu.
Cu-Niederschlag = 0,9117 Grm. = 4,36 pCt. mit 0,2213 Glührückstand und 0,8604 Proteinsubst. = 8,25 pCt.
Fett = 0,8087 Grm. = 8,84 pCt.

342 Ritthausen: Analyse d. Milch u. ein v. Milchzucker

- e) 16,1029 Grm. gaben 0,5881 Grm. Fett = 3,64 pCt.
 d) 2,8675 Grm. gaben 0,3594 Grm. Trockensubst. = 12,58 pCt.

Zusammensetzung:

Wasser	87,47 pCt.
Proteinsubstanzen	3,27 "
Fett	3,78 "
Zucker und Salze	5,48 "

XII. Abendmilch, und XIII. Morgenmilch, von ebendaher und von mir genau nach der angegebenen Methode analysirt: Zucker im Filtrat des Kupferniederschlags und Fett aus demselben Niederschlage extrahirt, zeigten die Zusammensetzung:

	XII.	XIII.
Wasser	88,080 pCt.	88,760 pCt.
Proteinsubstanzen	3,274 "	3,109 "
Fett	3,318 "	2,802 "
Zucker	4,697 "	4,777 "
Salze	0,681 "	0,502 "

Die Resultate einer grösseren Anzahl älterer, in den Jahren 1874—1875 ausgeführten Untersuchungen, bei welchen nur die Gesamtmenge an Proteinsubstanzen, meist auch die Menge des durch Essigsäure fällbaren Caseins und der Gehalt an Trockensubstanz und Wasser bestimmt wurden, stelle ich der besseren Uebersicht halber tabellarisch zusammen. Hierbei sei bemerkt, dass zur Fällung des Caseins aus 20 Cc. Milch 7—9 Cc. Essigsäure, die im Liter 10 Grm. $C_2H_4O_2$ enthielt, erforderlich waren; auf 100 Cc. Milch also 0,350—0,450 $C_2H_4O_2$.

Die Reihen bedeuten:

- a. Menge der Milch in Grm.
- b. Menge der Kupferlösung, immer essigs. Cu.
- c. Kupferniederschlag in pCt. der Milch.
- d. Menge des Glührückstandes in pCt. der Milch.
- e. Menge der Proteinsubstanzen darin in pCt. der Milch.
- f. Menge des Caseins in pCt. der Milch.
- g. Gehalt der Milch an Trockensubstanz.
- h. Gehalt der Milch an Wasser.

Die Milch wurde stets aus der Holsteiner Meierei in Königsberg bezogen.

verschiedenes Kohlenhydrat in der Kuhmilch. 343

No.	a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.	h.
	Grm.	Ce.	%	%	%	%	%	%
XIV.	51,4923	20,0	4,045	0,894	3,151	—	—	—
	12,5658	5,0	4,071	1,021	3,050	—	—	—
XV.	27,9198	8,0	4,080	0,889	3,191	—	11,850	88,150
	26,7885	8,0	4,009	0,834	3,175	—		
XVI.	2,9946	—	—	—	—	—	10,990	89,010
	50,0460	—	—	—	—	2,501	—	—
	50,0866	18,6	3,540	0,794	2,746	—	—	—
XVII.	3,5656	—	—	—	—	—	10,970	89,030
	50,2018	—	—	—	—	2,498	—	—
	50,1048	20,0	3,899	0,895	3,008	—	—	—
	50,1120	20,0	3,937	0,905	3,032	—	—	—
XVIII.	3,0602	—	—	—	—	—	11,070	88,930
	50,0892	—	—	—	—	2,429	—	—
	50,1860	21,3	3,988	0,970	3,018	—	—	—
XIX.	2,0321	—	—	—	—	—	11,097	88,903
	50,0768	—	—	—	—	2,419	—	—
	51,0922	20,5	4,143	1,080	3,060	—	—	—
	50,2770	20,0	4,142	1,067	3,075	—	—	—
XX.	3,0282	—	—	—	—	—	11,520	88,480
	50,9174	—	—	—	—	2,150	—	—
	50,0570	20,0	3,814	1,071	2,797	—	—	—
	20,3530	8,0	3,772	1,024	2,748	—	—	—
XXI.	2,0696	—	—	—	—	—	11,020	88,980
	20,5891	8,0	4,144	1,002	3,142	—	—	—
	20,5924	10,0	4,253	1,129	3,124	—	—	—
	20,5842	—	—	—	—	2,586	—	—

Ich darf hier noch einiger Versuche gedenken, die nach Ausfällung des Caseins mit Essigsäure in der Lösung verbliebenen Proteinsubstanzen dadurch vollständig zu fällen, dass ich die Lösung unter Zusatz einiger (5—6) Cubikcentimeter Kupferlösung zum Kochen erhitzte und den auf diese Weise erhaltenen Niederschlag wog, glühte und den Glühverlust als Proteinsubstanz berechnete. Die Summe der Zahlen für Casein und der, wie angegeben, ermittelten Proteinsubstanz stimmten mit den nach dem anderen Verfahren erhaltenen gut überein. So wurden erhalten in

344 Ritthausen: Analyse d. Milch u. ein v. Milchzucker

	Casein.	Alumin etc.		Gesamtmenge der Proteinsubst.
XIX.	2,419	+ 0,665	= 3,084	3,070
XX.	2,150	+ 0,650	= 2,800	2,778
XXI.	2,586	+ 0,569	= 3,155	3,133

Da diese Bestimmung dem anderen Verfahren gegenüber jedoch keine besonderen Vortheile bietet, so begnügte ich mich, die Möglichkeit, mittelst derselben hinlänglich befriedigende Resultate zu erzielen, zu constatiren.

Aus den vorstehend mitgetheilten Versuchen ergibt sich:

- 1) dass die Fällungen mittelst Kupfersalz bei verschiedenen Portionen derselben Milch übereinstimmende Resultate in Bezug auf die Gesamtmenge der Eiweisskörper ergeben; die Abweichungen der einzelnen Resultate von einander sind wenigstens nicht so gross, dass sie zu irgend welchen Bedenken über die Zuverlässigkeit der Methode Anlass geben können.
- 2) Die Bestimmungen des Fettes aus dem Kupferniederschläge sind vollkommen genau, wenigstens eben so genau, als die nach anderen Methoden ausgeführten.
- 3) Milchzucker kann in den Filtraten der Kupferniederschläge sicher und zuverlässig bestimmt werden; es zeigen die mitgetheilten Bestimmungen keinen wesentlichen Unterschied gegen die nach anderen Methoden.
- 4) Die Gehalte der Milch an Proteinsubstanzen werden beträchtlich höher gefunden, als nach dem Verfahren von Hoppe-Seyler, und stimmt dieses Resultat mit dem überein, das Lieberman bei Anwendung des Gerbsäure-Verfahrens erhalten hat. Ich stelle die betreffenden Werthe noch übersichtlich zusammen.

	Gesamtmenge n. Ritthausen.	Casein u. Eiweiss n. Hoppe-Seyler.	Differenz.
Milch II.	3,267	2,946	— 0,321
„ III.	3,004	2,739	— 0,265
„ V.	2,424	2,315	— 0,109
„ VIII.	3,271	2,847	— 0,424
„ X.	3,680	2,810	— 0,870

Zusammensetzung der Kupferniederschläge.

Es schien mir unabweislich, die Reinheit dieser Niederschläge nach sorgsamer Auswaschung mit Wasser und Aether auch in der Art zu prüfen, dass der Stickstoffgehalt bestimmt und daraus unter Berücksichtigung des Gehaltes an Kupferoxyd und Asche der Stickstoffgehalt der Protein- substanz oder diese selbst berechnet wurde.

Bisher wandte ich zu diesen Bestimmungen nur die Varrentrapp-Will'sche Methode an, die früher bei der Analyse der verschiedensten Kupferverbindungen immer gute Resultate geliefert hatte; die Menge des Stickstoffs wurde theils nach dem Titrirverfahren, theils durch Wägung des Platinsalmiaks oder Platins ermittelt. Die Substanz lässt sich ohne Mühe in kürzester Zeit zum feinsten Pulver zerreiben und bei 125° schnell von der beim Reiben absorbirten Feuchtigkeit befreien.

Es sind aber nur zum Theil Resultate erlangt worden, welche dem vorausgesetzten Stickstoffgehalt des in den gefällten Niederschlägen enthaltenen Gemisches von Protein- substanz entsprechen. Diese Resultate sind folgende:

No. der Milch.	Gehalt des Kupferniederschlags an			Gehalt der
	Proteinsubst.	CuO u. Asche.	Stickstoff.	an Stickstoff.
	%	%	%	%
XV.	a. 78,21	21,79	12,410	15,86
	b. 79,19	20,81	12,060	15,32
XVI.	77,55	22,45	1. 11,870	15,31
			2. 12,084	15,55
			3. 12,020	15,50
XVII.	a. 77,00	23,00	11,550	15,00
	b. 77,00	23,00	1. 12,220	15,87
2. 12,000			15,38	
3. 12,080			15,89	
XVIII.	75,68	24,32	1. 11,860	15,01
			2. 11,320	14,94
XX. a u. b.	73,22	26,78	10,770	14,71

Ferner wurden Niederschläge dargestellt:

346 Ritthausen: Analyse d. Milch u. ein v. Milchzucker

1) aus 200 Cc. Milch und 180 Cc. essigs. Cu,

2) „ 180 „ „ „ 90 „ schwefels. Cu,

und darin gefunden:

1)	66,880	33,170	10,08	15,09
2)	71,499	28,501	10,89	15,37

Den Gehalt des Caseins an Stickstoff zu 15,7 pCt., des Albumins zu 15,5 pCt. und des sogenannten Lactoproteins (nach Millon und Commaille $C_{18}H_{31}N_6O_6$)¹⁾ zu 15,18 pCt. oder nach Liebermann (u. a. O.), welcher die durch Essigsäure und Kochen nicht ausfällbare Substanz durch Gerbsäure abschied und die Zusammensetzung $C = 52,94$; $H = 6,71$; $N = 14,40$ fand, zu 14,4 pCt. angenommen, würde sich für das Gemisch nach dem ungefähren Mengenverhältniss in der Milch ein Stickstoffgehalt von 15,4—15,6 pCt. berechnen, mit welcher Zahl zwar verschiedene der gefundenen Zahlen nahe übereinstimmen, einige aber mehr oder weniger abweichen, meist sich niedriger stellen als dies Mittel.

Da nun die quantitativen Bestimmungen für Milchzucker in den Filtraten und Fett in den Niederschlägen durchaus befriedigende Resultate geliefert haben, so können die Minderwerthe nicht durch das Vorhandensein von Resten an diesen Körpern erklärt, sondern muss der Grund hierzu darin gesucht werden, dass namentlich die kupferoxydreicheren Niederschläge sich nach dieser Methode nicht analysiren lassen, weil Kupferoxyd einen grösseren oder geringeren Theil des Ammoniaks zersetzt und die Entwicklung freien Stickstoffgases zur Folge haben muss; die Resultate werden demgemäss ungenau und schwankend, so dass man es fast Zufall nennen darf, wenn eins derselben richtig oder nahezu richtig erscheint. Man kann dem schädlichen Einflusse des Kupferoxyds allerdings einigermaassen oder auch vollständig begegnen, wenn die Substanz als möglichst feines Pulver, das die möglichst grösste Vertheilung im Natronkalk sichert, angewendet und die Verbrennung bei der möglich niedrigsten, allmäh-

¹⁾ Chem. Centralbl. 1865, S. 428.

lich gesteigerten Temperatur, so dass das Kupferoxyd erst zuletzt in schwaches Glühen kommt, ausgeführt wird; doch auch in diesem Falle vermag man die Methode bisweilen nicht vollständig zu beherrschen. Es würde demnach nur die Dumas'sche Stickstoffbestimmung sicher zuverlässige Resultate geben können.

Obwohl ich bereits früher bei den in Gemeinschaft mit Dr. Pott ausgeführten Analysen von Kupferverbindungen des Milch-Caseins, aus einem und demselben Caseinpräparat dargestellt, trotzdem die Kupferoxydgehalte nur 13—18 pCt. betragen, ein beträchtliches Schwanken der Bestimmungen nach der Natronkalkmethode beobachtete, so dass eine Uebereinstimmung bei verschiedenen Analysen derselben Verbindung selten nur erreicht wurde, so kann ich doch auch jetzt, weil näher liegende Gründe zur Erklärung zu niedriger Zahlenwerthe vorliegen, noch nicht die Ueberzeugung gewinnen, dass die Unsicherheit der Methode auf unvollständiger Verbrennung des Caseins durch Natronkalk oder auf der Bildung anderer, vom Ammoniak verschiedener stickstoffhaltiger Produkte beruhe.

Der Glührückstand der Kupferniederschläge enthält neben dem aus der angewandten Kupferlösung stammenden Kupferoxyd stets eine gewisse Menge Aschenbestandtheile der Milch, namentlich Phosphorsäure oder Phosphate; da aber bei Anwendung gleicher Mengen Kupferlösung für verschiedene Milchsorten mehr oder weniger Phosphorsäure gefällt wird, so ist auch die Menge der in der Fällung enthaltenen Aschenbestandtheile sehr verschieden, und kann aus diesem Grunde eine constante oder mittlere Zahl dafür nicht eingeführt werden, um direct aus dem Gewicht des Kupferniederschlags unter Abzug von Kupferoxyd und Asche die Proteinstoffe zu berechnen und die Verbrennung zu umgehen. Es wird genügen, einige Zahlen anzuführen:

	Angewandt CuO.	Glührückstand.	Darin Asche.	Milch.
	Grm.	Grm.	Grm.	Co.
I.	0,1579	0,1782	0,0208	20
II.	0,1791	0,2148	0,0357	20
III.	0,1791	0,2116	0,0825	20
IV.	0,1791	0,2325	0,0534	20

348 Ritthausen: Analyse d. Milch u. ein v. Milchzucker

	Angewandt CuO. Glührückstand.		Darin Asche.	Milch.
	Grm.	Grm.	Grm.	Cc.
VIII.	0,2000	0,2412	0,0412	20
X.	0,1000	0,1169	0,0117	10
	0,2000	0,2250	0,0250	20
V.	0,1791	0,1938	0,0147	20
VI.	0,1791	0,2271	0,0480	20
VII.	0,1791	0,2149	0,0353	20
	0,0895	0,1075	0,0180	10
	0,1579	0,1881	0,0302	20
	0,07895	0,0987	0,01476	10
XI.	0,1000	0,1149	0,0149	10
	0,2000	0,2313	0,0231	20

Als Mittelzahl ergibt sich für 10 Cc. Milch nach den Berechnungen bei 20 Cc. Milch 0,0172 Grm. bei 10 Cc. 0,0146 Grm., im Durchschnitt 0,016 Grm. Unter Anwendung dieser Zahl zur Correction würden sich allerdings Resultate ergeben, die mit denen nach der Verbrennungsmethode erhaltenen nahe übereinstimmen.

In allen Fällen erhält man Zahlen für völlig reine, aschefreie Proteinsubstanz, während die Niederschläge nach anderen Methoden, z. B. nach der von Hoppe-Seyler, stets aschehaltig sind und so berechnet werden; in Casein, mit Essigsäure gefällt, fand ich bei einer Bestimmung 1,332 pCt. Asche.

Ueber das Vorkommen eines vom Milchzucker verschiedenen Kohlenhydrats in der Milch.

Bei Gewinnung des in den Kupferniederschlägen enthaltenen Fettes zur quantitativen Bestimmung, zu welchem Zweck der mit Wasser ausgewaschene Niederschlag erst mit absolutem Alkohol entwässert und danach mit Aether extrahirt wird, zeigt sich die ablaufende alkoholische Flüssigkeit von aufgenommenem Fett stets getrübt; es scheint aber noch eine geringe Menge eines anderen Körpers darin enthalten zu sein; denn die gesammten alkoholischen und ätherischen Lösungen hinterlassen nach dem Abdestilliren von Aether und Alkohol und Trocknen des Rückstandes bei 100° meist eine Masse, die sich in Aether nicht vollkommen löst. Bei der Behandlung mit Aether verbleibt

vielmehr eine flockige oder zu durchsichtigen, bräunlichen Tröpfchen erstarrte Substanz, welche, sich rasch zu Boden senkend, leicht mit Aether rein gewaschen und frei von Fett erhalten werden kann. Die Menge ist gering, so dass sie das Resultat der Fettbestimmung nicht wesentlich alteriren. Ich erhielt jedoch so viel, dass ich im Allgemeinen wenigstens die Natur der Substanz mittelst einiger Reactionen untersuchen konnte.

Sie löst sich in wenig Wasser leicht auf; die Lösung giebt mit einer geringen Menge Kupferlösung und Kali die bekannte blaue Flüssigkeit und bei längerem Kochen eine geringe Reduction von Kupferoxydul; wird sie zuvor mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure gekocht, so tritt schon bei geringem Erwärmen eine beträchtliche Reduction ein; beim Kochen mit Wismuthnitrat und Kali wurde niemals Reduction durch Graufärbung beobachtet, und zeigte die Farbe des Wismuthoxyds nicht die geringste Veränderung.

Alkohol fällt aus der wässrigen Lösung Flocken, während ein Theil der Substanz gelöst zu bleiben scheint. Beim Verdunsten in der Wärme bleibt ein gummiartiger klebriger Rückstand, ebenso beim Verdunsten über Schwefelsäure oder an der Luft, wobei sich jedoch auch körnige, nicht krystallinische Gebilde abscheiden.

Diese Reactionen beweisen, dass die Substanz nicht identisch ist mit Milchzucker und nicht für solchen angesehen werden kann, obwohl ich sie anfänglich dafür gehalten habe.

Der Geringfügigkeit des Materials wegen war es leider nicht möglich, weitere Untersuchungen auszuführen, die Eigenschaften und die Natur der Materie, die mehr Aehnlichkeit mit dem Dextrin, als mit dem Milchzucker hat, genauer festzustellen.

Agriкультурchemisches Laboratorium der Universität
Königsberg.

Neue Apparate;

von

Dr. E. Drechsel.

(Mit einer Figurentafel.)

1) Extractionsapparat. Derselbe (s. Tafel II, Fig. 1) besteht aus drei Theilen: dem Siedegefäss A, dem Trichter B und dem Aufsatz C, welcher letztere das Ganze mit einem gewöhnlichen Rückflusskühler verbindet. Das Siedegefäss ist eine gewöhnliche Kochflasche mit seitlich angesetztem weitem Glasrohr a; der Trichter B ist etwas kleiner als A, hat einen Hals von etwa 20—25 Mm. lichter Weite und ein ebenfalls ziemlich weites, unten schräg abgeschnittenes Ablaufrohr. C besteht aus einem weiten Rohr r, in welches das Rohr eines Kühlers bequem mittelst eines Korkes eingesetzt werden kann; hinten ist r zu einer Art Kugel erweitert, welche, wie aus der Figur ersichtlich, mit zwei Röhrenansätzen b und c versehen ist, von demselben Kaliber wie a. Soll der Apparat gebraucht werden, so bringt man die zerkleinerte auszuziehende Substanz auf ein trocknes Faltenfilter in B; das Filter hat zweckmässig doppelt so viel Falten wie gewöhnlich, damit es sich möglichst ausbreiten kann; den Boden desselben kann man flach lassen. Hierauf giesst man in A die Flüssigkeit, mittelst welcher extrahirt werden soll, also Aether, Chloroform, Benzol etc., und setzt B auf A und C auf B mittelst guter Korkstopfen in der Weise, dass sich die Enden von a und b genau gegenüber stehen und einander gerade berühren. Diese Bedingung ist leicht zu erfüllen, wenn man die Durchbohrungen der Korkes für c und das Rohr von B etwas excentrisch anbringt, alsdann ist durch einfaches Drehen dieser Theile bald diejenige Stellung herauszufinden, bei welcher a und b sich genau decken. Diese letzteren endlich verbindet man zweckmässig in der Art, dass man einen durchbohrten guten Kork über die Verbindungsstelle schiebt; Kautschukschlauch ist weniger zu empfehlen, da dieser in der Regel

nach kurzer Zeit an der Nath platzt. Ist der Apparat einmal in Gang gesetzt, so kann man ihn tagelang darin erhalten, ohne dass er einer besonderen Aufsicht bedürfte. Die gebildeten Dämpfe entweichen aus A durch a, gelangen durch C in den Kühler, werden hier condensirt und fliessen durch e, wobei durch die nachströmenden Dämpfe die Flüssigkeit bis fast zu ihrem Siedepunkt erhitzt wird, auf die Substanz in B und filtriren von hier wieder nach A. Der Apparat ist sehr leistungsfähig; so wurden z. B. Hundsflees binnen einiger Stunden durch Aether völlig entfettet und in eine trockne pulverige Masse verwandelt, denn der Aether hatte allmählich auch alles Wasser mit ausgezogen.

2) Scheidetrichter zum Abheben oben auf schwimmender Flüssigkeiten. Wenn man eine wässrige Lösung mit Aether oder überhaupt einer specifisch leichteren Flüssigkeit auszuschütteln hat, ist es immer eine missliche Operation, die letztere ganz von Wasser zu trennen, da man weder durch Abgiessen, noch durch Abheben mittelst einer Pipette zum Ziele gelangt. Der auf Tafel II, Fig. 2 abgebildete Apparat gestattet nun, eine vollkommene Trennung zu bewerkstelligen mit demselben Grad von Schärfe, wie ein gewöhnlicher Scheidetrichter, wenn man die untere Flüssigkeit von der oberen wegzunehmen hat. Derselbe besteht aus einer starken Glaskugel, an welcher unten ein einfach, oben aber ein doppelt durchbohrter Hahn angebracht ist. Letzterer hat ausser der gewöhnlichen Bohrung noch eine zweite, welche mit einer in der Achse des Hahns befindlichen Röhre communicirt; an diese Röhre setzt man einen Gummischlauch an. Oberhalb dieses Hahns befindet sich ein kleiner trichterförmiger Ansatz zum Eingiessen der Flüssigkeiten. Der erst genannte untere einfache Hahn ist mit einem kurzen starken Röhrenansatz versehen, an welchem ein ca. 1 Meter langer dickwandiger Gummischlauch (sog. Luftpumpenschlauch) von engem Kaliber befestigt wird; das andere Ende dieses Schlauches ist mit einer starken Glaskugel verbunden,

welche eben so gross ist, als die erst genannte. Das Ganze wird an einem soliden Stativ befestigt, wie aus der Figur ersichtlich; jede Kugel ruht auf einem mit Tuchstreifen umwickelten Eisenringe, dessen Stab leicht aus der Muffe herauszuziehen, resp. darin festzuschrauben ist. Die Hahnkugel wird in der mittleren Muffe befestigt, die andere Kugel dagegen je nach Bedürfniss in der obersten oder untersten. Soll der Apparat gebraucht werden, so füllt man zunächst die zweite Kugel in tiefer Stellung mit Quecksilber, bringt sie hierauf in die hohe Stellung, öffnet die Hähne und lässt das Quecksilber in die Hahnkugel treten. Ist dies geschehen, so schliesst man den unteren Hahn, bringt die leere Kugel in die tiefe Stellung, dreht den oberen Hahn so, dass der Trichter mit dem Innern communicirt, giesst zunächst die wässrige Flüssigkeit in den Trichter und saugt diese in die Kugel, indem man Quecksilber auslaufen lässt; hierauf saugt man in ähnlicher Weise den Aether ein und schliesslich Luft, indem man das ganze Quecksilber, bis auf wenige Tropfen, ausfliessen lässt. Nun werden alle Hähne geschlossen, die Hahnkugel aus dem Stativ genommen und tüchtig geschüttelt; hierauf wird sie wieder festgeschraubt und die Trennung der Flüssigkeiten abgewartet. Ist letzteres geschehen, so bringt man die Quecksilberkugel in die hohe Stellung, dreht den oberen Hahn so, dass das Innere der Kugel mit dem seitlichen Röhrenansatz communicirt und öffnet den unteren Hahn langsam. Indem das Quecksilber einströmt, hebt es die beiden anderen Flüssigkeiten, der Aether fliesst seitlich ab durch den Gummischlauch in ein untergestelltes Gefäss, und sobald der letzte Tropfen in die Hahnbohrung eingetreten ist, schliesst man die Hähne. Dreht man den oberen nur so, dass jetzt der Trichter mit der seitlichen Röhre in Verbindung steht, so fliesst alle noch im Gummischlauche gebliebene Flüssigkeit ab, und man kann von Neuem Aether einsaugen und damit ausschütteln.

Beide Apparate werden von der Fabrik chemischer und physikalischer Glasapparate der Herren Greiner und Friedrichs in Stützerbach in Thüringen in vorzüglicher Qualität zu billigem Preise geliefert.

Leipzig, den 31. Januar 1877.

Untersuchungen über die Zersetzung von Gelatine und Eiweiss durch die geformten Pankreasfermente bei Luftausschluss;

von

Dr. Jules Jeanneret.

Nachdem Herr Prof. Nencki eine lange Versuchsreihe zur Feststellung der Zersetzungsprodukte von Gelatine und Eiweiss durch Pankreas bei Luftzutritt¹⁾ abgeschlossen hatte, übernahm ich auf seine Veranlassung hin nach einigen Vorarbeiten die Untersuchung der Frage, ob der nämliche Fäulnisprozess auch bei Ausschluss der atmosphärischen Luft durch die geformten Pankreasfermente verursacht wird.

Da nämlich Pasteur²⁾, wie sich aus den letzten Publikationen ergibt, erwiesen hat, dass die Hefe auch bei Ausschluss der Luft wachsen könne und er die Gährung als eine Folge des Lebens ohne freien Sauerstoff betrachtet, lag der Gedanke nahe, zu untersuchen, wie sich in dieser Beziehung die anderen geformten Fermente stickstoffhaltigen Körpern gegenüber verhalten. Man versprach sich um so mehr davon, als nach Pasteur die Hefe das Maximum ihrer chemischen Wirksamkeit auf ihre Substrate entwickelt, wenn ihr ein Minimum freien Sauerstoffs zur Verfügung steht und umgekehrt³⁾ und die Einwirkung von Bakterien auf Proteinstoffe wie diejenige der Hefe auf Zucker biologisch der gleiche Prozess ist.

Bei der Gährung des Zuckers erfolgt jedoch, chemisch betrachtet, nur eine molekulare Umlagerung der Elemente im Sinne der Alkohol- und Kohlensäurebildung, abgesehen von den geringen Mengen Glycerins, der Bernsteinsäure, Cellulose u. s. w. Die Zersetzung stickstoffhaltiger Substanzen aber lieferte an der Luft

¹⁾ Bern 1876, Commis.-Verlag J. Delp (Festschrift).

²⁾ Etudes sur la bière 1876, S. 261.

³⁾ Comptes rendus de l'Académ. 1875.

354 Jeanneret: Zersetzung von Gelatine und Eiweiss

in grosser Menge Produkte, welche auf Oxydations- und Reductionsprozesse schliessen lassen, so dass die Entstehung einfacherer Verbindungen hier durch Umtausch gewisser Elemente mit denjenigen anderer Medien der Luft oder des Wassers zu erklären war. Sollte dies auch bei Ausschluss der Luft der Fall sein, oder liess sich ein Unterschied zwischen diesem und dem bei Luftzutritt sich abwickelnden Vorgang nachweisen?

Aber auch aus anderen Gründen war es in hohem Maasse wünschenswerth, das Verhalten der geformten Pankreasfermente gegenüber den Nahrungsstoffen zu untersuchen. Nachdem es als erwiesene Thatsache zu betrachten ist, dass die Zersetzung der Nahrungsstoffe im Darmrohr der Thiere zum Theil durch die nach dem unteren Theil des Darmes immer stärker ausgebildeten geformten Fermente¹⁾ bedingt wird und es aus den Analysen von Ruge²⁾, Marchand und Chevreul³⁾ bekannt ist, dass gewöhnlich schon im Dünndarm, vollends aber im Dickdarm der Sauerstoff fehlt, war es von Interesse, zu erfahren, wie die Fäulniss bei Ausschluss dieses Gases auch ausserhalb des Organismus sich gestaltet, um so eine genauere Einsicht in die Fäulnissprozesse des Darmrohres zu gewinnen.

Von chemischen Untersuchungen über die Zersetzung stickstoffhaltiger Substanzen durch geformte Fermente und bei Ausschluss der Luft ist bisher äusserst wenig publicirt worden, trotzdem dieses Thema auf's Innigste mit der so vielfach ventilirten Frage der Entstehung niedrigster Organismen zusammenhängt. Was in der Literatur zu finden ist, bezieht sich fast ausschliesslich auf die Untersuchung der Fäulnissgase.

So analysirte Hüfner im Verlauf seiner eingehenden Arbeiten über ungeformtes Pankreasferment⁴⁾ auch die

1) Nencki's Festschrift, S. 36.

2) Gautier, chim. phys. 1, 426 u. 435.

3) Valentin, Grundsätze der Physiol. IV. Aufl. S. 92.

4) Dies Journ. [2] 11, 55.

Fäulnisgase des Fibrins und beweist, dass die Bacterien keiner Luft zu ihrer Weiterentwicklung bedürfen¹⁾.

Kunkel²⁾ und auch Gréhant³⁾ beschäftigen sich ebenfalls mit den bei der Fäulnis von Fibrin gesammelten Gasen, worauf ich noch später zurückkommen werde.

Von Brendecke's Untersuchungen giebt Gerhard⁴⁾ eine kurze Notiz; derselbe soll auch die festen Produkte der Fäulnis von Fibrin bei Luftabschluss berücksichtigt haben, doch war es mir nicht möglich, seine Originalarbeit zu Gesicht zu bekommen.

Nach vielen Versuchen, einen Apparat zur Herstellung des Luftabschlusses einzurichten, wurde folgendes Verfahren gewählt und als einfachstes und bestes auch bei sämtlichen Versuchen in Anwendung gezogen:

Ein $1\frac{1}{3}$ oder 2 Liter fassender Glaskolben wurde mit einem sehr genau passenden, einfach durchbohrten, neuen Kautschukpfropfen fest verschlossen, durch welchen eine nach abwärts 2 Mal in rechtem Winkel gehogene Glasröhre so durchgeführt war, dass ihr kürzerer Anfangstheil sich genau im Niveau der unteren Pfropfenfläche befand. Das untere längere Endstück der Röhre reichte etwa bis zum Anfang des unteren Kolbendrittels und war mittelst eines Stückes Kautschukröhre mit einem kurzen, unten gekrümmten Ansatz von Glas verbunden, dessen offenes Ende nach oben gerichtet war.

Die Beschiekung des Apparates geschah wie folgt: Die schon längere Zeit hindurch gekochte, eben bereitete Lösung (von Gelatine oder Zucker) wird in den Kolben gebracht und nimmt $\frac{3}{4}$ seines Raumes ein, der Pfropfen wird fest aufgesetzt, während das untere Ansatzstück der Röhre in eine grössere, mit destillirtem, fortwährend in Kochen erhaltenem Wasser gefüllte Schale taucht. Der Kolbeninhalt wird auf dem Sandbad in Kochen versetzt und eine halbe Stunde in wallendem Sieden erhalten, so

¹⁾ Diez. Journ. [2] 13, 475.

²⁾ Verhandlungen d. phys. med. Ges. Würzburg N. F. 8, S. 134.

³⁾ Gazette médico. de Paris 1874.

⁴⁾ Org. Chemie Bd. 4, S. 498.

356 Jeanneret: Zersetzung von Gelatine und Eiweiss

dass die Luft aus dem Kolben durch die Röhre entweicht und durch Wasserdämpfe ersetzt wird. Hierauf wird die Flamme unter dem Kolben entfernt, und allmählich ersetzt das kochende Wasser der Schale das durch Condensation der Dämpfe entstandene Vacuum vollständig. Wenn der Apparat luftdicht schliesst, so ist bei gelungenem Versuche keine einzige Luftblase, weder im Kolben, noch in der abführenden Röhre zu sehen. Bis zur gehörigen Abkühlung des Kolbens (was bei der Gelatine erst nach mehreren Stunden erfolgt) wird das Wasser in der Schale natürlich in Kochen erhalten. Nun werden von einer ganz frischen, noch alkalisch oder neutral reagirenden Pankreasdrüse vom Ochsen kleine Stückchen aus dem innersten Theile des Kopfes, unter sorgfältiger Vermeidung vom Fett, mit der Scheere ausgeschnitten und ein kleiner ausgeglühter Porcellantiegel damit gefüllt. Die Drüse (6,0 Grm.) übergoss ich sodann im Tiegel mit kochend heissem Wasser, um die etwaigen Lücken zwischen den einzelnen Stückchen auszufüllen. Die Kautschukverbindung der abführenden Röhre hielt ich hierauf mit einer Péan'schen Sperrpincette fest zusammengedrückt, hob den Pfropfen aus dem Kolben, ohne dass ein einziger Tropfen die Röhre verlässt, und liess schnell den gefüllten Tiegel in die Flüssigkeit herunter. Man füllt den vor dem Lüften vom Pfropfen eingenommenen Theil des Kolbenhalses bis zum Ueberlaufen mit siedend heissem Wasser und setzt Pfropfen sammt Röhre wieder auf, während die Sperrpincette gleichzeitig entfernt wird. Das überflüssige Wasser tritt zur abführenden Röhre heraus. Man bringt es bei einiger Sorgfalt leicht dazu, dass auch nicht die Spur Luft eintritt: der Inhalt des Kolbens und seines Abführungsrohres bildet eine einzige homogene Flüssigkeitssäule. Den Kolben brachte ich, auf einem Strohkranz gelagert, in einen gegen 10 Liter fassenden, als Wasserbad dienenden eisernen Topf, dessen Wasser Tag und Nacht einer Temperatur von 35—40° ausgesetzt ist. Das Endstück der Röhre ward dagegen zur Erzielung eines hermetischen Verschlusses permanent unter Quecksilber gehalten.

In den ersten 24 Stunden nach Zusatz des Pankreas tritt gewöhnlich die erste Gasentwicklung im Kolben ein und zwar geht sie offenbar von der Drüse aus, da diese in toto den Tiegel verlässt, emporsteigt und fortan beständig unter dem Pfropfen bleibt. Dabei ist sie in Eiweiss- und Zuckerlösungen schön hellgelb, sieht aber in Gelatinelösung schmutzig schwärzlich, wie pigmentirt aus. Die Flüssigkeit wird allmählich aus der Röhre verdrängt und sammelt sich aussen über dem Quecksilber an, so dass schliesslich das ganze abführende Rohr nur noch von den entwickelten Gasen eingenommen wird. Dies der gewöhnliche Verlauf bei Eiweiss, Rohrzucker- und Milchsuckerlösungen, wenn nicht etwa die durch die heftige Gasentwicklung mitgerissene Drüse die Röhre verstopfte und — Nachts — der Kolben durch den stark erhöhten inneren Druck gesprengt wurde. Bei der Gelatine trat die erste Gasentwicklung gewöhnlich etwas später ein, nach 2 Mal 24 Stunden im Mittel, was vielleicht dadurch bedingt war, dass die ganze Gelatinesäule des Ableitungsrohres, welches natürlich der Temperatur des Wasserbades nicht unterworfen war, aber doch längs der äusseren Wand des eisernen Topfes verlief, erstarrte, so dass sogar das Quecksilber aufing zurückzusteigen. Traten dann die ersten Gasblasen auf, so waren sie unter einem bedeutend stärkeren Druck, wurden vielleicht zum Theil von der Flüssigkeit absorbirt und so schien der ganze Process bedeutend verzögert den anderen Substanzen gegenüber. Ich betone den Umstand, dass der Boden des Kolbens springt, während der Kautschukpfropfen fest in seinem Halse sitzen bleibt, weil ich darin, wie im Zurücksteigen des Quecksilbers eine Garantie für diesen Verschluss sehe. Da mir in Folge des erwähnten Umstandes mehrere Kolben sammt Inhalt zu Grunde gingen, suchte ich die fest gewordene Gelatine in der Röhre durch zeitweiliges Erhitzen mit einer Gasflamme flüssig zu erhalten, bis zum ersten Zeichen der Zersetzung, d. h. mit der eintretenden Trübung die Gelatine auch leichtflüssig zu bleiben begann.

A. Analyse der Zersetzungsprodukte von Gelatine bei Luftabschluss.

Zu diesen Versuchen verwendete ich Gelatine I. Qualität aus Höchst, wie Herr Prof. Nencki. Nach seinen Analysen ergibt sie 16,97 % Wasser, nachdem sie bis zum constanten Gewicht einer Temperatur von 115° ausgesetzt worden; ferner liefert sie getrocknet 1,62 % Asche. Der Eiweissgehalt des Pankreas wird auch zu 15 % berechnet. Bei der quantitativen Bestimmung werden diese Zahlen natürlich nach Wägung der Gelatine in Abzug gebracht. Die Analysen wurden ebenfalls nach den Angaben von Nencki ausgeführt:

Nach beendigter Digestion wurde die Flüssigkeit in eine circa 5 Liter fassende Retorte gebracht; der Tubulus derselben war durch einen Kautschukpfropfen mit einer in die Flüssigkeit tauchenden Glasröhre verschlossen und deren oberes Ende durch ein Stück Kautschukröhre mit dem Trichter verbunden, auf welchem eine heisse Barytlösung filtrirt wurde. War die letzte Portion der Lösung auf dem Filter, so wurde das Kautschukrohr fest zusammengeschnürt und mit einem Glaspfropfen verschlossen. Alles bei der Destillation entweichende NH_3 fing man in der Vorlage durch HCl auf. Vom gemessenen Destillat wurden gewöhnlich 5 Cct. zur Platinbestimmung verwendet, der Rest zur Trockne eingedampft und das erhaltene NH_4Cl mit absolutem Alkohol ausgezogen, um etwaige organische Basen zu isoliren.

Der im Retortenrückstand befindliche Niederschlag von BaCO_3 ward auf ein Filter gebracht, getrocknet, gewogen und die CO_2 daraus bestimmt, das Filtrat dagegen zur Beseitigung des Baryts mit H_2SO_4 versetzt, filtrirt und nochmals, zur Gewinnung der Fettsäuren, destillirt. Das saure, wasserhelle Destillat neutralisirte ich, nach Titrirung mit einer Normalnatronlauge von 0,2884 Gehalt an Na in 20 Cct., dampfte ein bis zur Bildung der Krystall-

durch d. geformt. Pankreasfermente b. Luftausschluss. 359

haut, später noch bis zur Trockne und bestimmte die einzelnen Fettsäuren, wie bei jedem Versuch angegeben wird. Im NH_3 und säurefreien Rückstand befanden sich nur noch Glycocoll, Leucin je nach den angewandten Substanzen und der Rückstand mit den Peptonen. Von 5 mit Gelatine ausgeführten Versuchen konnte bei 3 die quantitative Bestimmung vorgenommen werden.

I. Versuch. 30. October 1876 Abds. Dauer: 8 Tage.

In 1500 Cc. Aq. dest. waren 150,0 Grm. Gelatine gelöst und 6,0 Grm. Pankreas zugesetzt worden. Tage darauf schwimmt Morgens 8 Uhr die Drüse oben und findet Gasentwicklung statt, doch nur im Kolben. Am 1. Nov. werden 38 Cct. Gas in 30 Minuten aufgefangen und bis auf $\frac{1}{2}$ Cct. durch KHO absorbiert. Am 2. Nov. fand ich den Kolben gesprungen, z. Thl. leer.

II. Versuch. 2. November Abds. Dauer: 11 Tage.

In 2000 Cct. Aq. dest. werden 200,0 Grm. Gelatine gelöst und 6,0 Grm. Pankreas hinzugesetzt = 164,27 Grm. trockner, aschefreier Proteinsubstanz. Am 3. Nov. scheint die Gelatine in der Röhre erstarrt zu sein. Pankreas oben, doch findet erst am 3. Tage lebhaftere Gasentwicklung statt. Die Gase riechen schon wie ein Gemisch von H_2S und CS_2 oder „nach faulem Kohl“; diese stinkenden Gase werden mit der CO_2 durch KHO absorbiert, beim Austreiben der CO_2 wieder frei. Durch Bleilösung längere Zeit hindurch geleitet, fällen sie daraus Schwefelblei. Während am 6. Nov. z. B. in 23 Minuten 65 Cct. Gas aufgefangen werden konnten, erhält man am 11. Nov. nur noch 40 Cct. in 45 Minuten und am 13. Nov. wird der Versuch unterbrochen.

Nach sorgfältiger Entfernung der oben schwimmenden Drüse mit dem Löffel werden 200,0 Grm. BaO_2H_2 auf angegebene Weise der nach Jauche intensiv riechenden Flüss-

360 Jeanneret: Zersetzung von Gelatine und Eiweiss

sigkeit zugesetzt und destillirt, des heftigen Stossens wegen aber nur 3 Stunden hindurch. Das salzsaure Destillat betrug 760 Cct.; in 5 Cct. derselben fanden sich nach Herstellung und Glühen des Platinats 0,8765 Platin, entsprechend 0,05827 N oder in toto 9,882 NH_3 , d. h. 5,98% der angewandten Gelatine. Das nach Evaporation erhaltene Salz versetzte ich noch mit Alkohol absol., filtrirte vom Salmiak ab und erhielt nach Entfernung desselben eine braunschwarze Kruste, welche, in Natronlauge gelöst und mit Aether geschüttelt, nach Verdunsten des letzteren einige Tropfen einer grünlich gelben, nicht unangenehm collidinähnlich riechenden öligen Flüssigkeit (leider so wenig, dass eine Analyse unmöglich war) ergab.

Die Menge des lange gewaschenen, getrockneten BaCO_3 , welcher in der Retorte gefällt worden war, betrug 76,4 Grm., entsprechend 17,06 Grm. CO_2 oder 10,88% der getrockneten Gelatine.

Den überschüssigen Baryt entfernte ich mittelst 70,0 Grm. H_2SO_4 concentr. und mit doppelt so viel Wasser verdünnt, filtrirte und destillirte das klare hellgelbe Liquidum nochmals. Das Destillat betrug 2950 Cct. und waren davon 58,2 zur Neutralisation von 20 Cct. der bei diesen Versuchen immer in Anwendung gezogenen Normalnatronlauge (von 0,2884 Gehalt an Na) nöthig. Aus diesen Zahlen ergibt sich für die ganze Säuremenge, auf Buttersäure bezogen: 55,75 Grm. oder 88,98%, auf Essigsäure bezogen: 38,12 Grm., entsprechend 23,205% der Gelatine.

Hierauf wurde das Destillat mit Natronlauge neutralisirt und eingedampft; nach dem Filtriren der concentrirten Lösung krystallisirt plötzlich das Ganze zu einem dicken Brei, und mikroskopisch zeigen sich die für Natriumacetat charakteristischen abgestumpften Säulen. Dieses Salz brachte ich nach Auszug mit absolutem Alkohol auf ein Filter und analysirte es; die in Alkohol löslichen Salze werden zur Trockne eingedampft, durch H_2SO_4 zerlegt und die sich abscheidenden Säuren auf CaCl_2 getrocknet und fractionirt. Etwa 7 Cct. einer farblosen, nach Buttersäure riechenden Flüssigkeit wurden zwischen 150° und

durch d. geformt. Pankreasfermente b. Luftausschluss, 361

160° aufgefangen, lösten sich in gleichem Volumen Wasser und lieferten, in Guanamine umgewandelt, die charakteristischen Krystalle des Guanamins der normalen Buttersäure. Die niedriger und höher siedenden Fractionen entzogen sich, ihrer minimalen Quantität wegen einer weiteren Analyse.

Den letzten hellbraunen Rückstand neutralisirte ich genau; eingeeengt krystallisirte dann bei Zusatz von Alkohol Glycocoll aus, wovon auf dem Filter 5,54 Grm. getrockneter Substanz gesammelt wurden, also 3,872% der Gelatine. Die Lauge wieder mit H_2SO_4 behandelt und zu einem dicken Syrup eingedampft, liess nach 12 tägigem Stehen in der Kälte mit grösster Sicherheit Leucin mikroskopisch nachweisen, doch konnte dasselbe nicht mehr von dem stark anhaftenden Syrup gereinigt werden. Auch nach längerem Stehen und bei wiederholter Behandlung mit H_2SO_4 liess sich aus dem bitter schmeckenden, braunen, die Peptonreaction gebenden Syrup nichts mehr gewinnen.

III. Versuch. 9. Novbr Mittags. Dauer: 19 Tage.

100,0 Grm. Gelatine = 82,58 trockner, aschefreier Substanz (Pankreaseiweiss mit berücksichtigt) werden in 1500 Cct. Aq. dest. gelöst und mit 6,0 Grm. Pankreas, direct einem eben verbluteten Kalbe in Ermangelung der Ochsendrüse entnommen, versetzt; die Drüse ist sehr fest, derb, vom Aussehen einer Ohrspeicheldrüse. Am 10. Nov. steht die Drüse oben, nach 2 Tagen sieht die Lösung trübe aus, aber erst am dritten beginnt die Gasentwicklung und am vierten können zum ersten Mal Gasproben aufgefangen werden. Drüse schwärzlich.

Am 28. Nov. wird der Versuch unterbrochen, die trübe, stechend riechende und alkalisch reagirende Flüssigkeit wird diesmal in 4 Flaschen vertheilt und mit gleichem Volumen Aether geschüttelt, um wo möglich die stinkende Base direct zu erhalten. Vom abdestillirten

362 Jeanneret: Zersetzung von Gelatine und Eiweiss

Aether bleiben wieder nur wenige Tropfen eines harz-ölartigen Stoffes zurück, dessen höchst penetranter Geruch an Hüringslake erinnert und auf einem sauer reagirenden, leichtflüssigen, wasserhellen Liquidum schwimmt. Der harzartige isolirte Stoff riecht, mit Natronlauge neutralisirt, entfernt nach Pfeffermünze, kann aber der geringen Quantität wegen, nach Bildung des Platinsalzes, wieder nicht analysirt werden. Das unter dem Harze befindliche Liquidum wandelte man in ein Barytsalz um; das weisse Salz entwickelte, mit H_2SO_4 versetzt, den Geruch nach Essig- und Valeriansäure.

In Anbetracht, dass wir auch auf diese Weise nur geringe Quantitäten der Substanz gewonnen hatten, kehrten wir wieder zu dem ursprünglichen Verfahren zurück:

Das nach Zusatz von BaH_2O_2 erhaltene salzsaure Destillat betrug 2300 Cct., wovon 10 Cct. einen Platinrückstand von 0,2231 hinterliessen, entsprechend 0,03156 Grm. N, oder für das Ganze 7,2607 Grm. N, resp. 8,81 Grm. NH_3 oder 10,676 % der Gelatine. Nach Auszug des getrockneten Salmiaks mit absolutem Alkohol erhielt ich noch einige Tropfen der mit Natronlauge einen Collidingeruch verbreitenden Substanz, leider wieder zu wenig, um ein Platinsalz darzustellen.

Im Retortenrückstand fanden sich 23,61 Grm. trocknen $BaCO_3$, entsprechend 5,27 Grm. CO_2 oder 6,88 %; das barythaltige Filtrat mit 85,0 Grm. H_2SO_4 neutralisirt, filtrirt und mit dem Waschwasser des Bariumcarbonats versetzt, ergab 2330 Cc. Destillat, wovon 98 Cc. die bekannte Normalnatronlauge (20 Cc.) zu neutralisiren im Stande waren. Wir erhalten somit für die Säuren folgende Werthe: 26,15 Grm. oder 31,67 % auf Buttersäure und 17,88 Grm. = 21,65 % auf die Essigsäure bezogen.

Das Ganze mit Natronlauge neutralisirte Destillat lieferte nach Extraction der anderen fettsauren Salze mittelst Alkohol 10,0 Grm. reines essigsaures Natron. Der Alkoholrückstand enthielt nur 2 Arten von Krystallen: hellgelbe Vollkugeln, aus radiär angeordneten, aber dicht

gedrängten Nadeln bestehend, und hexagonale dicke Tafeln, resp. Prismen. Durch H_2SO_4 frei gemacht, entstanden 15 Cct. eines braunen, öligen sauren Liquidums, welches getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen wurde. Zwischen 120° und 160° gingen $\frac{2}{3}$ über und stellten sich als ein Gemisch von Essigsäure und Butter-säure heraus; zwischen 160° und 168° erhielt man $\frac{1}{3}$ des Ganzen als farblose, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit — Valeriansäure, wie die Rosetten der rhombischen Guanaminkrystalle ergaben.

Den sauren Retortenrückstand dampfte ich nach genauer Neutralisation mit $BaCO_3$ ein, bis sich die erste Krystallhaut darbot, dann fällte ich mit Alkohol, wobei Alles zu einem dicken Krystallbrei von längeren, zarten, rhombischen Tafeln mit abgerundeten seitlichen Ecken erstarrte. Das Filtriren wurde absichtlich unterlassen, die Substanz mit $CuCO_3$ gekocht und das filtrirte dunkelblaue Liquidum mit etwa dem gleichen Volumen Alkohol versetzt. Beim Erkalten krystallisirten schöne blaue, lange Büschel von Nadeln, die wie zwei gleichschenklige Dreiecke mit der Spitze gegen einander gekehrt sind. Unter dem Exsiccator getrocknet, betrug ihre Menge 9,627 Grm. Davon lieferten bei der Analyse 0,5257 Grm. 0,1808 CuO oder 0,144 Cu , entsprechend 27,39%, während aus der Formel für Glycocollkupfer 27,66% berechnet werden. Die Substanz war also Glycocoll. Aus dem Kupfersalz wurden 6,88 Grm. Glycocoll berechnet, wozu noch 1,0 Grm. aus der mit H_2S behandelten Mutterlauge herauskrystallisirte, im Ganzen also bei diesem Versuch 7,88 Grm. oder 8,88% Glycocoll.

Trotz der mannichfachsten weiteren Bearbeitung der Mutterlauge des abfiltrirten Glycocolls wurde aus dem Rückstande nichts mehr erhalten; die Menge der Peptone konnte aber in Folge dieser weiteren Verarbeitung auch nicht mehr bestimmt werden. — Für diesen, so wie die weiteren Versuche ist dieser Umstand von untergeordneter Bedeutung, da diese Substanzen immer noch keinen ausgeprägten chemischen Charakter besitzen und

364 Joanneret: Zersetzung von Gelatine und Eiweiss

ihre Trennung von den unorganischen Bestandtheilen schwer ausführbar ist.

IV. Versuch. 27. December Abds. Dauer: 2 Tage.

Auf 8000 Cct. Aq. dest. kamen 200,0 Grm. Gelatine und 6,0 Grm. Pankreas. Am 28. Dec. findet sich Gasentwicklung im Anfangstheil der Röhre und unter dem Zapfen; bis Abends aber ist die Drüse noch nicht emporgestiegen. Als dies auch noch am 29. Dec. der Fall ist, wird der Kolben zur Untersuchung aus dem Wasserbad gehoben und der Boden desselben abgesprengt vorgefunden.

V. Versuch. 27. December Abds. Dauer: 16 Tage.

Es kamen 150,0 Grm. Gelatine und 6,0 Grm. noch warm zugesetzten Pankreas oder 123,43 Grm. trockner Substanz auf 2000 Cct. Aq. dest. zur Anwendung. Am 28. Dec. befindet sich die Drüse oben, die Gasentwicklung ist schwach und die in der Röhre befindliche Gelatine noch nicht ausgetrieben. Erst am 31. Dec. findet dieses statt; da der Gasdruck auf der Gasanstalt plötzlich stark vermehrt worden, steigt das Thermometer an diesem Nachmittag auf 51°. Von da an bleibt die Gasentwicklung sehr regelmässig.

Unterbrechung des Versuchs am 13. Januar 1877. Zusatz von 150,0 Grm. BaH_2O_2 und Destillation: salzsaures Destillat 1550 Cct. Davon geben 5 Cct. 0,2198 Platin, entsprechend 0,0311 Grm. N oder für das Ganze 9,6415 Grm. N, resp. 11,707 Grm., d. h. 9,485% NH_3 . Der Salmiak wurde wie früher eliminirt. Sein Aetherauszug lieferte wieder etwas mehr einer hellen, öligen, nach frischem Cacaopulver oder schwach nach Collidin riechenden Flüssigkeit, aus welcher ein Platindoppelsalz erstrebt, aber nicht erhalten wurde.

Die CO_2 -Menge, aus 42,8 trocknen BaCO_3 berechnet, beträgt 9,559 Grm. und entspricht 7,744% der gebrauchten

Gelatine. — Aus dem mit 65,0 Grm. H_2SO_4 neutralisirten Retortenrückstand lieferte das der Destillation unterworfenene Filtrat 8040 Cc einer die flüchtigen Fettsäuren enthaltenden Flüssigkeit. — 76,6 Cc. davon reichten aus, um 20 Cctm. der Normalnatronlauge zu neutralisiren, woraus sich für die Säuremenge folgende Zahlen berechnen lassen: auf Buttersäure bezogen 43,655 Grm. oder 85,868 %, auf Essigsäure dagegen 29,844 Grm. oder 24,18 %. Das neutralisirte und eingedampfte Destillat lieferte 12,18 Grm. trocknes, umkrystallisirtes Natriumacetat, von welchem eine Probe von 0,4041 Grm. 0,1581 Krystallwasser oder 39,12 % enthielt, während die Formel 89,70 % verlangt. Das trockne Salz, 0,2460 Grm., wandelte ich in Na_2SO_4 um und erhielt 0,2188 davon, entsprechend 0,08925 oder für 0,246 Acetat 28,15 % Na. Die Formel verlangt für essigsäures Natron 28,04 % Na. — Was vom Acetat durch absoluten Alkohol aufgenommen wurde, behandelte ich, nach Beseitigung des Alkohols, mit H_2SO_4 . Das abgeschiedene rosaroth gefärbte Oel ward alsdann mit der Pipette auf $CaCl_2$ -Stücke gebracht und getrocknet. Leider war die Menge eine zu geringe, als dass die einzelnen Säuren nach der Rectification isolirt analysirt werden konnten. Die dargestellten Guanamine aber waren diejenigen der normalen Butter- und Valeriansäure.

Der mit Baryt neutralisirte Retortenrückstand ergab, eingeengt und später mit Alkohol versetzt, zuerst nach längerem Stehen an der Kälte kein Glycocoll, sondern 1,82 Grm. eines weissen bitter schmeckenden Pulvers von glänzenden rhombischen Tafeln mit 2 abgerundeten seitlichen Ecken, wie Glycocoll. In das Kupfersalz umgewandelt, krystallisirten, aber in minimaler Menge, kleine Kugeln von radiär angeordneten, fast farblosen Nadeln; eine weitere Untersuchung darüber war unausführbar. Wahrscheinlich ist dies die nämliche Substanz, welche Nencki bei Luftzutritt erhielt, wenn das Glycocoll fehlte, wie er es S. 17 der citirten Arbeit auseinandersetzt. — Als aber die Mutterlauge mehrere Wochen an der Kälte gestanden war, bildeten sich grössere rhombische Prismen

366 Jeanneret: Zersetzung von Gelatine und Eiweiss

nach H_2SO_4 -Zusatz aus, welche vom Syrup auf Filtrirpapier getrennt und getrocknet wurden. Durch Bleicarbonat füllte man daraus die H_2SO_4 , behandelte das Filtrat noch mit H_2S und erhielt 2,5 Grm. Glycocoll = 2,08 %, aus welchen zur Vorsicht noch das charakteristische Kupfersalz dargestellt wurde. Später erhielt man noch dünne, rechteckige Tafeln aus dem braunen, dicken Syrup; sie erwiesen sich jedoch als unorganische Bestandtheile.

B. Analyse der Zersetzungsprodukte vom Eiweiss bei Luftabschluss.

Das hier angewandte Eiereiweiss enthielt, ebenfalls nach früheren Analysen von Herrn Prof. v. Nencki, „bei 110° bis zu constantem Gewicht getrocknet 14,5 % Wasser und 5,46 % Asche, worunter namentlich $NaCl$, daneben phosphorsaure und kohlensaure Alkalien und alkalische Erden in geringen Mengen“. — Das Verfahren zur quantitativen Bestimmung der einzelnen Produkte der Eiweisszersetzung durch Pankreas ist im Wesentlichen das gleiche, wie bei der Gelatine. Wo Abänderungen getroffen wurden, sind sie bei den Versuchen selbst angegeben.

VI. Versuch. 20. November Mitt. Dauer: 29 Tage.

Dazu dienten 150,0 Grm. Eiweiss, welches sechs Stunden lang bei 110° getrocknet wurde, 6,0 Grm. Pankreas von einem eben getödteten Ochsen und 1500 Cc. Aq. dest. Das Kochen des Eiweiss mit dem schon gekochten Wasser war hier wegen Gerinnung nicht möglich, und doch mussten wir den Kolbeninhalt möglichst luftfrei haben! Trotz aller Anstrengung konnte ich nur einen Ausweg finden: Der Kolben wurde mit dem gekochten Wasser bis zum oberen $\frac{1}{3}$ gefüllt, dasselbe so lange wie nöthig im Sieden erhalten, um ein vollständiges Vacuum zu erzeugen und dieses wie früher durch siedendes Wasser ersetzt. Nach dem Erkalten bis auf ca. 50° wurde der Pflöpfen sammt Rohr bei wie bisher verhindertem Wasseraustritt

gehoben, etwas Wasser ausgegossen und durch das vorher also im Luftbade getrocknete, dann mit siedendem Wasser übergossene Eiweiss ersetzt; darüber kam noch das nöthige Wasser, welches, eben noch siedend, der Tiegel mit Pankreas noch zu passiren hatte. Das Uebrige verhielt sich ganz gleich, wie bei der Gelatine. Ich muss zugeben, dass gelöste Luft hier nicht so vollständig ausgeschlossen war, wie bei der Gelatine, doch war von freier Luft nichts sichtbar, weder im Kolben, noch im Rohr, und ein anderes Verfahren wohl nicht einzuschlagen.

Schon am 21. Nov. früh war die Gasentwicklung auch nach Aussen hin schon eine recht lebhaft; die ersten aufgefängenen Gasmengen (dies geschah wo möglich täglich) enthielten H_2 und CO_2 , wie sich aus den späteren Tabellen ergeben wird, der Geruch nach H_2S war erst am Abend wahrzunehmen. Die Drüse befand sich oben und schwärzte sich auch bis zum Ende des Versuchs nicht; durch die reichliche Gasentwicklung war ein Schäumen der Flüssigkeit an der Oberfläche sichtbar und fand eine beständige Wanderung der Eiweisstückchen nach oben und unten statt. Während anfangs 34 Cctm. Gas in 92 Minuten zu erhalten waren, fing ich am Tage vor der Unterbrechung blos 90 Cctm. davon in 12 Stunden auf. Am 18. Dec. wurde der Kolben aus dem Wasserbade entfernt und mit der Analyse begonnen: Das trübe Liquidum stinkt intensiv „wie Leichenmageninhalt“, daneben nach Indol und wird zunächst zur Untersuchung, ob dieser Körper unter diesen veränderten Umständen, wie an der Luft entstehen kann, in 3 Flaschen vertheilt, mit gleichem Volumen Aether geschüttelt. Aus dem durch Destillation entfernten Aether erhielt ich ein wenig eines gelblichen, sauer reagirenden Liquidums (Valeriansäure?), auf welchem das Indol, etwa 0,5, als braunes Oel schwimmt.

Die heisse Lösung von 150,0 Grm. Baryt wird, unter Beachtung der früher erwähnten Cautelen, 7 Stunden lang mit dem Eiweiss destillirt. Das salzsaure, von in der Flüssigkeit gebliebenem Indol rosenroth gefärbte Destillat macht 1900 Cctm. aus. In 5 Cctm. finden sich nach Bildung

368 Jeanneret: Zersetzung von Gelatine und Eiweiss

des Platinsalzes und Glühen 0,2026 Platin, entsprechend 0,02867 N oder 10,894 Grm. für das ganze Destillat, resp. 13,23 Grm. NH_3 oder 10,83 % für die 122,16 Grm. des trocknen, aschefreien Eiweisses. — Zur Trockne eingedampft und mit absolutem Alkohol ausgezogen, liess der Salmiak im Alkoholrückstand eine braune Kruste zurück, welche, mit NaHO behandelt und mit Aether geschüttelt, wiederum ein nach Collidin riechendes öliges Liquidum in minimaler Menge lieferte.

Das in der Retorte zurückgebliebene Bariumcarbonat wog, bis zum constanten Gewicht bei 110° getrocknet, 28,74 Grm., woraus sich 6,42 Grm. oder 5,255 % CO_2 berechnen lassen. Wie früher neutralisirt (40,0 Grm. H_2SO_4), filtrirt und, so lange nöthig, gewaschen, lieferte die vom Bariumcarbonat abfiltrirte Lauge 2400 Cc. sauren Destillats, wovon 62 Cc. zur Neutralisation von 20 Cc. der Normalnatronlauge erforderlich waren, so dass sich 42,58 Grm. oder 84,858 % Buttersäure ergeben, oder 29,11 Grm. Essigsäure, d. h. 28,81 % des trocknen Eiweissquantum. Aus dem Destillate bildete ich die Natronsalze, und nachdem ich bis zum Beginn der Krystallisation eingedampft hatte, erstarrte eine butterweiche Masse von radiär angeordneten feinen Nadeln. Mikroskopisch konnte kein Acetat erkannt werden. Durch H_2SO_4 wurden die Säuren frei und bildeten 25 Cctm. eines öligen rothen Liquidums, welches stark nach Valeriansäure roch und mit CaCl_2 getrocknet ward. Die Säuren wurden 3 Mal einer fractionirten Destillation bei 710 Barometerstand unterworfen. Endlich wurden 4 Fractionen erhalten:

1) Unter 160° übergehend; etwa 8 Cc. werden in das Natronsalz verwandelt.

2) Zwischen 160° und 164° , circa 7,0 Cc.

3) Zwischen 165° und 168° , circa 2,5 Cc.

4) Zwischen 169° und 171° , circa 1,0 Cc.

No. 1 bestand hauptsächlich aus Essigsäure, wie die sehr schön ausgebildeten Krystalle mikroskopisch ergaben.

No. 2 wurde, wie die übrigen Fractionen, in Silbersalz verwandelt. In 0,858 Grm. Silbersalz fand sich

durch d. geformt. Pankreasfermente b. Luftausschluss. 369

0,1948 Grm. Silber = 55,18 %; die Formel des buttersauren Silbers verlangt 55,38 %.

No. 3. Von 0,2596 Grm. Silbersalz erhielt man 0,1421 Grm. Silber oder 54,734 %.

No. 4. In 0,1581 Grm. Silbersalz waren 0,0827 Grm. Silber, entsprechend 52,308 %. Aus der Formel der Valeriansäure werden berechnet 51,67 % Silber.

So bestehen die bei der Zersetzung des Eiweisses während 29tägigen Luftabschlusses erhaltenen Säuren aus Essigsäure und Buttersäure zu ungefähr gleichen Theilen und aus Valeriansäure in geringer Quantität, während Propionsäure hier ebenfalls nicht nachzuweisen war.

Der von NH_3 und Säuren befreite braune Rückstand wurde auf dem Wasserbad eingeengt und jede krystallisirende Partie nach der jeweiligen Unterbrechung für sich auf dem Filter gesammelt. Auf diese Weise erhielt ich drei Portionen einer noch gelblichen Masse; die erste wog trocken 1,942 Grm., die zweite 7,048 und die dritte 6,83. Die erste enthielt schon mikroskopisch nur Formen, die für Tyrosin charakteristisch sind: lange Nadeln in dünne Büscheln gelagert, welche von einem gemeinsamen Punkt nach zwei entgegengesetzten Seiten hin divergiren. Doch vereinigte man die beiden ersten Portionen zur Umkrystallisation; durch Auflösen in heissem Wasser, Zusatz von NH_3 und Fällung mit Essigsäure bekamen wir ein schwach gelbliches Pulver (2,0 Grm.), womit die verschiedenen qualitativen Analysen auf Tyrosin gemacht werden konnten: nach Hoffmann gab Quecksilbernitrat damit eine rosaroth gefärbte Lösung, und die Piria'sche Probe ergab nach Behandlung mit H_2SO_4 etc. die schönste violette Färbung der Lösung. — Beim Erhitzen mit Natronkalk entwickelte sich ein deutlicher Phenolgeruch. Wir hatten also unzweifelhaft Tyrosin vor uns.

Die dritte Portion bildete, umkrystallisirt, ein schönes, weisses Pulver von Schüppchen, mikroskopisch sehr dünne, zarte sechseckige Tafeln, meist mit ungleichen Seiten und mit einander verwachsen. Die Elementaranalyse dieser Substanz zeigte, dass sie nicht Leucin, sondern Amid-

370 Jeanneret: Zersetzung von Gelatine und Eiweiss

valeriansäure war, wie die zwei Kohlenwasserstoff- und die N-Bestimmung zeigen:

1) 0,8998 Grm. der Substanz lieferten 0,7874 CO_2 = 51,18 % C und 0,3332 Grm. H_2O , daraus berechnet 9,18 % H.

2) 0,3542 Grm. Substanz mit 0,0028 Asche ergab 0,6618 Grm. CO_2 resp. 51,81 % C und 0,2920 Grm. H_2O resp. 9,22 % H.

3) 0,1255 Grm. Substanz, aschefrei 0,1246, ergab bei 18° und 718 Barometerstand 18 Cctm. N oder 11,69 % N.

Die Formel der Amidovaleriansäure verlangt aber 51,28 % C, 9,40 % H und 11,96 % N.

Das wegen der Gewinnung dieser Substanz unberücksichtigt gebliebene, doch mikroskopisch constatirte Leucin war nur in geringer Quantität vorhanden. Von Tyrosin, Butalanin und Leucin haben wir also 14,72 Grm. oder 12,05 % vom Gesamteiweiss.

Von obigen Produkten befreit, lieferte die Lauge noch durch Fällung mit absolutem Alkohol eine durch den Syrup sehr verunreinigte, trocken pechartige Masse, welche äusserst langsam über H_2SO_4 trocknete, sehr hygroskopisch sich verhielt und 15,5 Grm. wog. Ich werde sie, obschon leucinhalbig, zu dem Rückstand hinzuzählen. Die noch mehrmals erfolglos in Angriff genommenen Peptone möglichst, d. h. bis zur dicken Extractconsistenz eingedampft, waren mit dem Rückstand 25,4 Grm. schwer. Der Rückstand beträgt also in toto 40,9 Grm. oder nach Abzug der 7,0 Grm. Asche 33,9 Grm. resp. 27,75 % des Eiweisses.

VII. Versuch. 28. Novbr. Morg. Dauer: 28 Tage.

Die 100,0 Grm. Eiweiss waren 24 Stunden lang bis auf 180° getrocknet und von etwaigen Keimen befreit worden, 1500 Cc. Aq. dest. und 6,0 Grm. frisches, alkalisch reagirendes Ochsenpankreas werden Morgens nach den bekannten Vorbereitungen zugesetzt. — Am 29. Nov. früh ist das Wasser der Abflussröhre schon über dem Quecksilber befindlich. Es werden täglich Gasproben gesammelt. Am 13. December war die Temperatur des Wasserbades

durch d. geformt. Pankreasfermente h. Luftausschluss. 371

bis auf 50° gestiegen, doch ging der Process ruhig weiter vor sich. Am 25. December kündigt uns ein intensiver, das ganze Laboratorium erfüllender Gestank an, dass der Kolben gesprungen ist, gerade zur Zeit, wo der einen Monat dauernde Versuch unterbrochen werden sollte, aus welchem Grunde, konnte nicht ermittelt werden.

Was vom Liquidum gerettet werden konnte, diente dazu, sich zu versichern, dass nicht mehr Indol gewonnen werden kann, wenn man die Säuren zuvor durch (100,0 Grm.) Baryt in Lösung zu binden sucht. Nach der Extraction mit Aether erhielt ich etwa 3 Cctm. öliges, stark nach Indol riechendes Liquidum, jedenfalls aber unrein; denn beim Versuch, zu umkrystallisiren, bildeten sich keine Krystalle, sondern eine trübe opalescirende Flüssigkeit. Rauchende Salpetersäure erzeugte aber darin, wie früher, einen reichlichen rothen Niederschlag, welches die Anwesenheit von Indol doch constatiren liess.

Einer weiteren Behandlung unterzog ich natürlich die mit dem Wasser des Bades doch zum Theil vermischte Flüssigkeit nicht.

VIII. Versuch. 27. Dec. Mittags. Dauer: 13 Tage.

Verwendet wurden 200,0 Grm. Eiereiweiss oder getrocknet, aschefrei und nach Abzug der unzersetzt gebliebenen Substanz 108,25 Grm. 2000,0 Cc. gekochtes Aq. dest. und diesmal 3,0 Grm. der Bacterien haltenden Flüssigkeit vom Versuch VII, bei welchem die Retorte eben 2 Tage zuvor gesprungen war. Tags darauf erstreckte sich die Gasentwicklung bis in die Röhre und am 29. Dec. ist sie so stürmisch, dass sogar Eiweissstückchen die Röhre zu verstopfen drohen und mit einem Stück Drath den Gasen Platz verschafft werden muss. — Am 31. Dec. war die Flamme unter dem Wasserbad so verändert gefunden worden, dass die Temperatur auf 61° gestiegen war und die Gasblasen in äusserst kurzen Intervallen austraten, doch hörte der Process nicht auf.

Am 9. Januar 1877 wurde der Versuch unterbrochen.

372 Jeanneret: Zersetzung von Gelatine und Eiweiss

Das Liquidum sah gelbgrünlich, trübe aus, verbreitete einen äusserst intensiven Indolgeruch und enthielt noch ziemlich viel unzersetztes Eiweiss in Stückchen. Es wurde daher decantirt, das Eiweiss auf Leinen gebracht, dann getrocknet, um es bei der Berechnung in Abzug zu bringen; es waren 33,0 Grm. davon. Von dem unter starkem Aufschäumen nach Barytzusatz erhaltenen salzsauren Destillat, 1200 Cc., lieferten nach 2 übereinstimmenden Analysen je 5 Cctm. 0,1505 Grm. Platin, entsprechend 0,021296 Grm. N, oder für die Gesamtquantität 5,1109 Grm. N, resp. 6,208 Grm. oder 5,733 % NH_3 . Was nicht zur quantitativen Bestimmung diente, behandelte ich wie gewöhnlich zur Trennung des Salmiaks. Vom Aether blieben einige Tropfen ölig, gelber, alkalischer Flüssigkeit zurück, welche nicht unangenehm riecht und jedenfalls sehr schnell CO_2 absorbiert hatte, da diese bei der Behandlung mit HCl brausend entweicht. Die filtrirte und eingedampfte Flüssigkeit erstarrt zu einer wachsartig krystallinischen Masse von kleinen gelben Nadeln, welche, in das Platindoppelsalz umgewandelt, einen voluminösen hellgelben Niederschlag liefert. Die mikroskopisch noch nicht reinen Nadeln müssen noch umkrystallisirt werden und erst dann erhielt ich sehr schöne, grosse, leicht gelbliche Krystallblättchen, mikroskopisch rhombische Tafeln. Getrocknet reichte die Quantität gerade noch zu einer Platinbestimmung aus:

0,0784 Grm. Substanz gaben 0,0223 Grm. Platin oder 30,38 %.

Es scheint also hier die gleiche Substanz aus Eiweiss erhalten worden zu sein, welche Nencki bis jetzt an der Luft nur bei Gelatinefäulniss fand. In der genannten Festschrift über die Zersetzung der Gelatine und des Eiweisses bei Luftzutritt hatte er in seinem Platinsalz (S. 16 l. c.) 30,17 % Platin, während das Platinsalz der Collidinbase von der Formel: $(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N})_2, 2\text{HClPtCl}_4$ 30,16 % Platin verlangt.

Aus dem von NH_3 befreiten Retortenrückstand den BaCO_3 zu gewinnen, war dieses Mal eine umständlichere Arbeit; es war nämlich in der Hitze noch so viel gelöstes,

unzersetztes Eiweiss coagulirt, dass dasselbe mit dem Bariumcarbonat innig vermengt, eine Masse von Butterconsistenz auf dem Filter bildete. Nach mehrtägigem Waschen des Gemisches mit heissem Wasser wandelte ich das Bariumcarbonat in das lösliche Chlorbarium um, filtrirte und stellte mein $BaCO_3$ durch Fällung mit Ammoniumcarbonat wieder her. Getrocknet wog das kohlen saure Barium 28,25 Grm. Daraus lassen sich berechnen 5,19 Grm. oder 4,79 % CO_2 im Verhältniss zu der verbrauchten Eiweissmenge.

Auf dem Filter war noch unzersetztes Eiweiss, es betrug, zuerst auf Wasserbad, dann im Luftbad bis auf 110° getrocknet, 28,50 Grm., so dass ich mit der oben schon erhaltenen Partie 56,5 Grm. trocknes ungelöstes Eiweiss von den ursprünglichen 200,0 Grm. in Abzug zu bringen habe.

Das Destillat des mit H_2SO_4 (45,0 Grm.) versetzten, filtrirten und gewaschenen Rückstandes maass 3500 Cctm., wovon 154,5 zur Neutralisation der 20 Cctm. Normalnatronlauge verwendet wurden. Hierauf berechnet man für Buttersäure 24,92 Grm. oder 28,02 %, auf Essigsäure bezogen: 17,04 Grm. oder 15,74 % der Eiweissmenge.

Das aus dem Destillat durch Natronzusatz erhaltene Salz lieferte 3,68 Grm. trocknes krystallisirtes Natriumacetat: 0,4980 Grm. desselben verloren bei der Analyse 0,1729 Wasser oder 39,46 %; aus der Formel ergeben sich 39,70 % Krystallwasser. Ferner ergab das aus dem essigsauren Salz erhaltene Na_2SO_4 : 0,2301 Grm., entsprechend 0,0745 Na, woraus sich für das Acetat 28,09 % berechnen lassen; die Formel $C_2H_3O_2Na$ verlangt 28,04 % Na.

Die vom Alkohol aufgenommenen fettsauren Salze lieferten nach Verjagung des Alkohols und Zersetzung durch H_2SO_4 11 Cctm. abgeschiedener Säuren, welche nach der ersten fractionirten Destillation und dem Trocknen so reducirt waren, dass man sich begnügen musste, die Guanamine daraus darzustellen. Es wurden die Krystalle der normal buttersauren und valeriansauren Salze getrennt

374 Jeanneret: Zersetzung von Gelatine und Eiweiss

dargestellt, die Anwesenheit der Propionsäure war auch dadurch nicht constatirt worden.

Durch Einengen des nach Gewinnung der Säuren erhaltenen Rückstandes liessen sich 12,29 oder 11,45 % noch unreines Leucin gewinnen. Mehrmals, anfangs aus Wasser umkrystallisirt, später die letzte Krystallisation so dargestellt, dass das Leucin in möglichst wenig Wasser gelöst und mit gleichem Volumen Alkohol versetzt wurde, blieben 2 Fractionen zurück, welche jedoch beide Spuren von Asche enthielten. Unter dem Mikroskope erschienen die Krystalle als rosettenförmig gelagerte dünne Tafeln, welche sich nach dem Centrum zu schwach verjüngten; sie waren in beiden Fractionen geschmacklos. Bei der Elementaranalyse wurden folgende Zahlen erhalten:

I. Krystallisation:

0,3020 Grm. angewandter Substanz mit 0,0032 Asche
 $\text{CO}_2 = 0,5932 \text{ Grm.} = 54,14 \% \text{ C}$
 $\text{H}_2\text{O} = 0,2569 \text{ „} = 9,55 \text{ „} \text{ H}$

II. Krystallisation:

0,3140 Grm. Substanz mit 0,0018 Grm. Asche
 $\text{CO}_2 = 0,6220 \text{ Grm.} = 54,32 \% \text{ C}$
 $\text{H}_2\text{O} = 0,2735 \text{ „} = 9,73 \text{ „} \text{ H}$

Leucin aber verlangt:

54,96 % C und
9,92 % H.

Es ergibt sich hieraus, dass die Substanz rein war, und nur mit einer geringen Menge einer C-ärmeren Amidosäure, wahrscheinlich Butalanin, vermengt.

Nach Fällung des die Peptone sammt Rückstand haltenden Syrups mit Alkohol zeigte eine mit ihnen auf's Innigste vermischte faserig filzige Masse mikroskopisch Leucinkrystalle in grosser Menge; sie jedoch von den Peptonen zu trennen, war ganz unmöglich; das Gemisch wurde, so weit thunlich, d. h. bis zur dicken Extractconsistenz, eingedickt, so dass ich 63,5 Grm. davon erhielt, oder nach Abzug der Asche 57,25 Grm. oder 52,89 % vom Gesamteiweiss.

C. Untersuchung der bei Luftausschluss in den verschiedenen Lösungen thätigen Pankreasbakterien.

Wie ich früher andeutete, betrachtete ich meine Vorrichtung zur Herstellung des Luftabschlusses anfangs mit etwas Misstrauen und gab mich erst damit zufrieden, als ich jede andere Construction als zu complicirt und doch unvollkommen verwerfen musste. Ich habe also in meinen Versuchen bei der Einführung des Pankreas den Kolben öffnen müssen, aber ich beschloss, den Apparat durch Anstellung einer Reihe von Controlversuchen zu prüfen. Sie sollten mir zugleich, in Verbindung mit den Hauptversuchen, die Gelegenheit darbieten, die Entwicklung der niederen Organismen bei Luftausschluss näher in's Auge zu fassen.

Gegen das Lüften des Pfropfens, nachdem das Liquidum durch langes Sieden frei von etwaigen Organismen erhalten worden war, konnte wohl der erste Einwand gerichtet werden, dass die Keime während des Lüftens von der Luft und nicht von dem Pankreas herrühren möchten.

Um diese Ansicht zu widerlegen, wurde, wie bei den späteren Controlversuchen, ein ganz ähnlich den früheren, nur in bedeutend verkleinertem Maassstabe eingerichteter Kolben mit gekochter und filtrirter Candiszuckerlösung (10:150,0 Grm.) gefüllt, als eine erwiesener Maassen durch die Pankreasbakterien am schnellsten angegriffene Substanz. Nach dem Erkalten wurde der Pfropfen 3 Minuten lang entfernt, dann, unter Erhaltung des vollständigen Ausschlusses der Luft im Rohre, wieder aufgesetzt. Während 10 Tagen, d. h. so lange der Kolben bei der Temperatur von 40° gelassen wurde, trat weder Gasentwicklung, noch Trübung, noch Bacterienbildung in der Lösung auf. Ganz das gleiche ergab sich für Gelatine bei Hauptversuch V; obschon gleich behandelt wie obige, blieb sie 6 Tage lang unverändert, geruchlos, frei von jeder Gasbildung, bis ich schliesslich Pankreas zusetzte. Konnten also auch möglicher Weise bei diesem raschen Zusatz der Drüse Keime aus der Luft in den Kolben gelangen, so

376 Jeanneret: Zersetzung von Gelatine und Eiweiss

waren sie doch nicht im Stande, meine Lösungen zu zersetzen; Fäulniss trat nur ein, wenn ich Pankreas eingeführt hatte. Dieses Ergebniss stimmt auch mit den ausgezeichneten Resultaten von Tiegel¹⁾ überein, nach welchen namentlich in der Pankreasdrüse die Bacterienkeime normaler Weise vorkommen.

In zweiter Linie musste ich versuchen, ob Gasentwicklung und Zersetzung ausbleiben, wenn durch Mitkochen des Pankreas jede Entfernung des Pfropfens nach Füllung des Kolbens unnöthig würde; mit anderen Worten, ob bei vernichteten Fäulnisskeimen die Gegenwart anderer Drüsenbestandtheile in so geringer Quantität eine Zersetzung bedingen kann, oder nicht.

Nach 16 Minuten heftigen Kochens einer ebenfalls schon durch Kochen bereiteten Zuckerlösung mit frischen Drüsenstückchen war das Liquidum auf die Hälfte des Volumens reducirt. Als das Vacuum durch das siedende Wasser ersetzt worden war, blieb der Kolben vom 20. Nov. bis 2. December 1876, ohne die geringste Veränderung darzubieten: die Lösung war wasserklar, süss, enthielt keine Bacterien, mit einem Wort: bei fehlenden oder zerstörten Organismen (resp. ihrer Keime) tritt bei Luftabschluss auch keine Zersetzung ein.

Eigenthümlich verhielt es sich mit einem anderen Controlversuch: Als ich aus dem Innersten einer Drüse vom vorigen Tage ein Stück 7 Minuten lang in der Lösung mitgekocht und den Luftabschluss hergestellt hatte, war ich am anderen Morgen nicht wenig erstaunt, die Gasentwicklung in vollem Gange anzutreffen; die Drüse befand sich unten; sie war offenbar nicht lange genug mitgekocht worden und blieben trotz der lange einwirkenden hohen Temperatur gewisse Formen lebensfähig. Nach 9 Tagen, als die Gasentwicklung fast gänzlich aufgehört hatte, wurde die Flüssigkeit mikroskopisch untersucht. Der Befund schien mir so interessant, dass ich

¹⁾ Ueber *Coccobacteria septica* im gesunden Wirbelthierkörper, Virchow's Arch. 1874, Bd. 60, S. 453.

durch d. geformt. Pankreasfermente h. Luftausschluss. 377

eine Zeichnung dieser hier so homogen aufgetretenen Gebilde entworfen habe (s. Fig. III). Zur Untersuchung wurde eine Immersionslinse Obj. VII mit Ocular III von Seibert verwendet. Herrn Prof. Dr. Valentin, welcher mir dieses Mikroskop bereitwilligst zur Verfügung stellte, spreche ich hier meinen besten Dank aus.

Es sind reine, helle Stäbchenformen von kaum 0,56 Mikrom. Breite, meistens 4—8 Mikrom. Länge, welche einzeln selbständige, schlängelnde Bewegungen nach vor- und rückwärts ausführen, indem sie sich bisweilen schwach krümmen; doch waren die meisten mit einander, entsprechend der Längsaxe zu geraden, krummen, zickzack- oder treppenartigen Ketten von 2 bis 12 und mehr Gliedern verbunden, welche langsam und wie ein Stück mit dem Strome der Flüssigkeit zu gehen schienen. Ich glaube hiermit die Desmobacterienform *Bacillus subtilis* Cohn oder das Buttersäureferment Pasteur's¹⁾ aus dem Pankreas von anderen Arten isolirt zu haben und zwar bei vollkommenem Luftabschluss.

Die zersetzte Zuckurlösung, in welcher diese Bacillen entstanden, war leicht trübe und entwickelte einen deutlichen Geruch nach Buttersäure.

Es ist mir im Laufe dieser Untersuchungen aufgefallen, dass ich die Sporenbildung des *Bacillus constant* in allen meinen Eiweiss- und Gelatinelösungen, wie Nencki bei Luftzutritt, so vorherrschend fand, dass diese Köpfbengebilde den weitaus grössten Theil des Gesichtsfeldes einnehmen (Fig. I), während sie in analogen Versuchen mit weissem Candiszucker und Milhzucker nie auftreten. Bei den am längsten dauernden Versuchen mit Eiweiss und Gelatine fanden sich viele Sporen isolirt, oft zu ganzen Haufen vereinigt, die Fäden mit einzelnen derselben noch in Zusammenhang, aber wie abgebrochen, äusserst zart und durchsichtig; andere enthielten noch mehrere dieser Sporen (*Coccus in Bacteria*, Billroth), welche offenbar aus dem concentrirten Protoplasma der Stäbchen her-

¹⁾ Beiträge zur Biol. der Pflanz. Cohn, I. Bd. 1875, S. 175.

378 Jeanneret: Zersetzung von Gelatine und Eiweiss

vorgegangen waren. Von solchen Bacillen mit Dauer-
sporen spricht schon Cohn l. c. I. Bd., S. 176, dann
später noch II. Bd. 2. Heft. Mit seiner im ersten Band
gegebenen Abbildung (Taf. III) dieser unter ganz anderen
Verhältnissen beobachteten Gebilde stimmt die meinige
ziemlich überein.

Bemerken will ich noch, dass diese Bacillen mit ihren
Köpfchen, besser Sporen, nach zweistündigem Schütteln
der zersetzten Eiweisslösung mit Aether (Versuch VI, be-
hufs Gewinnung des Indols) ihr Aussehen vollkommen
bewahrt hatten und noch mehrere Tage nachher gleich
beweglich gefunden wurden. Von manchen wird ange-
nommen, dass das starke Lichtbrechungsvermögen der
Köpfchen dieser Bacterien durch einen Fettgehalt bedingt
sei; von einer Entfernung dieses hypothetischen Fettes
durch Schütteln mit Aether war also hier nichts zu be-
merken.

Um auf die Bacterien der Zuckerlösungen zurückzu-
kommen, muss ich vorausschicken, dass ich eine Reihe
von 7 Hauptversuchen mit feinstem weissen Caudis- und
Milchzucker gleichzeitig mit den eben behandelten vor-
genommen habe. Sie sind in der gleichen Vorrichtung
ausgeführt worden, wie für Eiweiss und Gelatine bei Luft-
ausschluss ausgeführt worden; auch die Lösungsverhält-
nisse waren die gleichen, nur ergab sich, dass ich schon
bei der Beschickung des Kolbens für die Neutralisation
der nach und nach gebildeten Säuren sorgen musste, was
durch Kochen von CaCO_3 mit der Lösung erreicht wurde.
Der Process scheint, obgleich früh beginnend und anfangs
sehr stürmisch, in den späteren Zeiten ebenso wie bei
Eiweiss und Gelatine langsam zu verlaufen. Ich muss hier
von der Aufzählung der in dieser Richtung hin angestellten
Versuche mit der Analyse der Produkte abstrahiren. Es
sei nur erwähnt, dass ich jeweilen bei totaler Abwesenheit
von Hefe durch Destillation eine alkoholisch riechende
farblose Flüssigkeit erhielt, welche, mit Jod und Alkali
behandelt, die sechseckigen Tafeln des Jodoforms lieferte.
Ich bin geneigt, die bald erlahmende Thätigkeit der

organisirten Pankreasfermente in Zuckerlösungen auch der zunehmenden Bildung von Alkohol zuzuschreiben. Aus beiden Zuckerarten erhielt ich geringe Mengen von Milchsäure, und zwar Gährungsmilchsäure, und von normaler Buttersäure.

Um so interessanter sind die hier aufgetretenen Organismen; sie wurden zur Vergleichung mit denjenigen der Proteinstoffe in Fig. II abgebildet, wie sie aus ganz frischem Pankreas nach 6tägigem Aufenthalt in reiner Candiszuckerlösung ohne Kalkzusatz entstanden. Die anfänglich sehr starke Gasentwicklung, wobei Wasserstoffgas frei wurde, hatte nach dieser Zeit total aufgehört, doch waren die sich senkenden Organismen, welche man, beiläufig gesagt, leicht auf einem Filter sammeln konnte, noch beweglich.

Sie bestehen hauptsächlich aus sehr langen, vielfach gewundenen oder, besser gesagt, gekräuselten, rosenkranzähnlichen Ketten von Meso- und Megacoccus (0,5—1,1 Mikrom.), welche oft einen Uebergang in die Stäbchenform darbieten, daher zuweilen eigentlich Streptobakterienketten repräsentiren. Die erst erwähnten Ketten liessen sich wohl am besten nach Cohn als Torulaform bezeichnen, obschon die eigenthümliche ruckweise Bewegung, welche jeweilen ein ganzer Abschnitt der Kette, oder aber mehrere Individuen derselben, wie um ein Gelenk vornehmen, ihre Classification unter die Kugelbakterien vielleicht nicht gestattet.

Eigenthümlicher Weise habe ich diese Form von Organismen in mehreren frischen Eiterflüssigkeiten in sehr zahlreicher Menge (aber nicht so lange Ketten bildend) vorgefunden, welche, oft vollständig geruchlos, längere Zeit im Körper verweilt hatten und schliesslich durch Punction entleert wurden; sie hatten sich ebenfalls bei Luftabschluss entwickelt.

Eine weitere Ausbildung der Ketten in reinen Zuckerlösungen wird durch die immer saurer werdende Reaction schliesslich verhindert, doch in frische Zuckerlösungen gebracht (Controlversuch) verändern sie sich in so weit, dass

die Coccus zu dicken, aber kurzen Bacterien werden, die Coccuskette zu einer Bacterienkette von einzelnen breiten Stäbchen. Was aus diesen wird, konnte nicht verfolgt werden.

Bei Cohn¹⁾ habe ich eine wenigstens ähnliche Zeichnung finden können, doch hat sie Verzweigungen, welche bei meinen Versuchen nie zu beobachten waren. Gleichzeitig fanden sich einige wenige leptothrixartige zarte Fäden, nach Cohn also noch ungegliederte Bacillusformen, doch nie mit Sporen.

Dieses wesentlich verschiedene Verhalten der Bacillen in meinen Medien führt mich zu dem Resultat, dass diese Gebilde bei Luftausschluss erst in N-haltigen Substanzen zu ihrer vollständigen Entwicklung gelangen. Finden sich diese Stoffe in reichlichem Maasse vor, so gedeihen auch die Bacillen am besten, sie bringen es nach einer gewissen Zeit bis zur Bildung von Sporen, während sie in Zuckerlösungen unter sonst gleichen Verhältnissen auf der Stufe der Stäbchenform verharren und sich höchstens durch Theilung vermehren.

Hiernach (ich setze mit Cohn voraus, dass nur die Bacillen bis jetzt diese Sporenbildung aufweisen) würde nicht, entgegen der in den Beiträgen zur Biologie der Pflanzen Bd. II ausgesprochenen Ansicht, im ungehinderten Zutritt der Luft zu den Ernährungsflüssigkeiten, sondern in der Qualität der letzteren das für Wachsthum und Sporenbildung der Köpfchenbacterien bedingende Moment zu suchen sein. Bei Luftzutritt dagegen wird bedeutend schneller ihre zersetzende Thätigkeit auf diese Substanzen ausgeübt.

Zusammenstellung und Vergleichung der Fäulnisprodukte an der Luft und bei Luftausschluss.

Von den bei diesen Versuchen auftretenden Gasen habe ich bis jetzt absichtlich nur andeutungsweise ge-

¹⁾ Biol. der Pflanz., Cohn, Bd. I, Taf. III, Fig. 5.

sprochen, weil ich es für gerathener hielt, beide Substanzen in dieser Beziehung mit einander zu vergleichen. Es sind zwar genaue Analysen der bei der Fäulniss von Fibrin entstehenden Gase von Hüfner¹⁾ gemacht worden, zur Vergleichung mit denjenigen, welche in Folge der Einwirkung des ungeformten Pankreasfermentes auftreten sollten. Er fand im ersten Fall CO_2 , N und H, neben Spuren von stinkenden Gasen; bei Ausschluss sämtlicher Organismen aber nur CO_2 , welche dagegen nicht der Einwirkung des Fermentes zuzuschreiben ist, sondern der Diffusion der Gase, da bei möglichstem Luftausschluss nur Spuren davon entstehen. Ferner hat Kunkel²⁾ grössere Quantitäten Bauchspeicheldrüse auf Fibrin einwirken lassen, so dass sich die Gasanalysen auf Fibrin und Drüseneiweiss zugleich beziehen. Er fand CO_2 , H, H_2S , CH_4 und N. Gréhant³⁾ kam zu ähnlichen Resultaten für Blutfibrin. Von Analysen der Gase, welche bei der Zersetzung von Eiereiweiss oder Gelatine entwickelt werden, habe ich nichts finden können; deshalb habe ich mich auch entschlossen, das Wenige mitzuthellen, welches hier beobachtet wurde. Ich habe mich leider darauf beschränken müssen, die Menge der durch KHO absorbirbaren und nicht absorbirbaren Gase zu bestimmen, wobei das von Tag zu Tag wechselnde Verhältniss besonders klar zur Anschauung kommt.

Das im Eudiometer aufgefangene Gas liess man etwa 2 Stunden über Quecksilber der Zimmertemperatur ausgesetzt, dann brachte man ein Stück frisches KHO in die Röhre; sofort stieg das Quecksilber; am folgenden Tage wurde abgelesen und berechnet. Das Kali war gewöhnlich rosaroth gefärbt; durch eine Säure wurde daraus die CO_2 mit den stinkenden Gasen in Freiheit gesetzt. Beim Eiweiss war der Geruch derselben vorzüglich derjenige von reinem H_2S , bei der Gelatine dagegen ähnlich dem CS_2 . —

1) Dies. Journ. [2] 11, 55.

2) Verhandlg. d. phys. med. Ges. Würzburg, N. F., S. 184.

3) Gazette méd. 1874.

382 Jeanneret: Zersetzung von Gelatine und Eiweiss

Während bei der Eiweissfäulniss Wasserstoff durch Verpuffen der austretenden Gasblasen, wie der nicht absorbirten Eudiometermengen nachgewiesen werden konnte, fehlte diese Erscheinung total bei der Gelatinefäulniss.

Wenn die Werthe für die Gasproben der Gelatine viel gleichmässiger ausfielen als für das Eiweiss, so hängt dies davon ab, dass die Gelatine sich vollständig gelöst befand, das Eiweiss dagegen erst allmählich und unregelmässig zur Lösung kam. Wo für die letzte Substanz Schwankungen in den Zahlen vorkommen, war der Kolben etwas geschüttelt worden; später wurden eben dieses nöthigen Umstandes wegen keine Proben mehr aufgefangen.

Gase der Gelatinefäulniss.

Versuch V, 27. Dec.

Datum.	Aufgefangen.	Nicht absorbirt.	Absorbirt in %	Nicht absorb.	Tag der Gasentwicklg.
Januar 2.	41,0 Cc.	2,0 Cc.	95,12	4,88	II.
3.	02,5	1,5	97,80	2,40	III.
4.	52,5	1,0	98,09	1,91	IV.
5.	00,0	1,0	98,33	1,67	V.
6.	—	—	—	—	VI.
7.	45,0	0,5	98,80	1,20	VII.

Die folgenden Proben durch KHO vollständig absorbirt.

Zu dieser Tabelle ist zu bemerken, dass bei der Gelatine die ersten Gasproben erst vom 4. oder 5. Tag hinweg gesammelt werden konnten, weil die Entwicklung zum Auffangen hinreichender Mengen viel später erfolgte, als bei den Eiweissversuchen. Ausser dieser einen Untersuchung für Gelatine wurden mehrere andere mit gleichem Resultate vorgenommen.

Gase der Eiweissfäulniss.

Versuch VI, 20. Nov.

Datum.	Aufgefangen in Ccm.	Nicht absorb. in Ccm.	Absorbirt in %.	Nicht absorb. in %.	Tag der Gasentwicklg.
Nov. 22.	34,0	9,0	73,53	26,47	II.
23.	34,0	6,5	80,88	19,12	III.
24.	44,0	7,0	84,09	15,91	IV.
25.	—	—	—	—	V.
26.	20,5	3,0	85,86	14,84	VI.
27.	18,5	0,5	97,30	2,70	VII.
28.	39,0	2,0	94,87	5,13	VIII.
29.	46,0	3,0	93,48	6,52	IX.
30.	—	—	—	—	X.
Dec. 1.	34,0	2,0	94,12	5,88	XI.
2.	25,5	1,0	96,08	3,92	XII.
3.	40,0	1,0	97,50	2,50	XIII.

Versuch VII, 28. Nov.

Datum.	Aufgefangen in Ccm.	Nicht absorb. in Ccm.	Absorbirt in %.	Nicht absorb. in %.	Tag der Gasentwicklg.
Nov. 29.	85,0	18,5	81,17	68,83	I.
30.	67,0	26,0	61,19	38,81	II.
Dec. 1.	41,5	5,5	86,77	13,23	III.
2.	—	—	—	—	IV.
3.	51,5	6,0	68,93	31,07	V.
4.	44,5	4,5	89,89	10,12	VI.
5.	62,0	7,5	87,90	12,10	VII.
6.	90,0	7,0	92,22	7,78	VIII.
7.	60,0	4,5	92,50	7,50	IX.
8.					X.
9.					XI.
10.	71,0	3,0	97,77	4,23	XII.
11.					XIII.
12.					XIV.

Ich glaube hier erwähnen zu müssen, dass auch in Versuch VIII, in welchem keine Drüse, sondern nur Bac-
terienflüssigkeit zur Einleitung der Zersetzung diente, die
Gasentwicklung, wie in den früheren Versuchen, in den

384 Jeanneret: Zersetzung von Gelatine und Eiweiss

ersten 24 Stunden erfolgte. Die Zusammensetzung der Gase verhielt sich ferner so, dass z. B. am 3. Tag 16,09% absorbirter Gase auf 83,91% nicht absorbirter kamen, am 8. aber das Verhältniss sich schon so umkehrte, dass 80,64% absorbirten und nur 19,36% nicht absorbirten, verpuffenden Gases gefunden wurden.

Mehr Zahlen anzuführen scheint mir überflüssig; die procentische Zusammensetzung ergibt einen recht charakteristischen Unterschied zwischen beiden Substanzen. Bei der Zersetzung von Eiweiss treten CO_2 und H auf, bei der Gelatinefäulniss schon im Beginn fast nur CO_2 , daneben wahrscheinlich etwas N, aber kein H-Gas.

Stinkende Gase kommen bei beiden Processen regelmässig, doch nicht gleich anfangs vor. In beiden Fällen nimmt das Volumen der CO_2 täglich zu, dafür die durch KHO nicht absorbirbaren, theils brennbaren, theils indifferenten Gase ab.

Mit Rücksicht auf die Resultate dieser Gasuntersuchungen für N-haltige Körper, welche der Fäulniss unter Luftausschluss anheimfallen, ist, glaube ich, erwiesen, dass die in so reichlichem Maasse auftretende CO_2 als ein durch die Fäulniss, durch die Einwirkung der geformten Fermente auf diese Substanzen entstehendes Zersetzungsprodukt anzusehen ist, da einerseits eine Gasdiffusion hier nicht möglich ist, andererseits Hüfner nachgewiesen hat, dass durch ungeformtes Pankreasferment allein keine CO_2 -Bildung bedingt wird.

Es ist mithin in höchstem Grade wahrscheinlich, dass die in den sauerstofffreien Darmgasen reichlich vorhandene CO_2 und der Wasserstoff der Zersetzung von Eiweisskörpern und Kohlenhydraten durch die daselbst immer thätigen Bacterien zuzuschreiben ist, während aus den leimgebenden Stoffen kein H im Darne entsteht.

In Folgendem gebe ich noch eine Uebersicht der übrigen Produkte der Gelatine und des Eiweisses mit Zusammenstellung der in den verschiedenen Versuchereihen erhaltenen Werthe. Die Classification erfolgt vor Allem nach der Dauer jedes einzelnen Versuches und sind die

durch d. geförmt. Pankreasfermente b. Luftausschluss. 385
 erhaltenen Werthe in Grammen und in Procenten der
 trocknen, aschefreien Substanzen angegeben.

Produkte der Gelatinefäulniss.

	II. Versuch nach 11 Tagen.		V. Versuch nach 10 Tagen.		III. Versuch nach 19 Tagen.	
NH ₃	9,88 Grm.	5,99 %	10,85 Grm.	8,08 %	0,82 Grm.	10,68 %
CO ₂	17,06 „	10,39 „	9,56 „	7,74 „	5,27 „	6,38 „
Buttersäure	55,75 „	33,98 „	43,06 „	35,37 „	20,15 „	31,67 „
Glycocoll	5,54 „	3,37 „	2,50 „	2,03 „	7,33 „	8,98 „
Isolirte Produkte	88,18 Grm.	53,68 %	66,37 Grm.	53,77 %	48,57 Grm.	57,61 %
	für 164,27 Grm.		für 123,43 Grm.		für 82,58 Grm.	

In erster Linie fällt auch hier gleich auf, dass die Menge des NH₃ proportional mit der Dauer des Versuchs zunimmt, gleichzeitig aber diejenige der CO₂ abnimmt. Wie sich aus den Tabellen für die Gase ergibt, bieten diese Produkte daselbst gerade das entgegengesetzte Verhalten dar; die frei werdende CO₂ nimmt täglich auf Kosten der nicht durch KHO absorbirbaren Gase zu.

Doch bleibt die Menge der erhaltenen CO₂ und des NH₃ durch alle Versuche hindurch die gleiche und beträgt durchschnittlich 16,60 % der trocknen, aschefreien Gelatine.

Bezüglich der Fettsäuren und des Glycocolls stösst man hier auf einige Unregelmässigkeit, obschon die Tendenz einer Zunahme der Fettsäuren mit der vollständigeren Zersetzung nicht zu verkennen ist. Von ihnen sind als bei Luftabschluss gebildet, mit Sicherheit wieder Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure nachgewiesen worden; doch sind ihre Mengen so gering, dass die Versuche in grösserem Maassstabe vorgenommen werden müssen, um ihre absoluten Mengen einzeln bestimmen zu können.

Das Glycocoll ist ebenfalls ein Produkt der Gelatinefäulniss bei Luftabschluss. Auffallend ist die grosse Menge des Glycocolls in Versuch III, wo ich nach

386 Jeanneret: Zersetzung von Gelatine und Eiweiss

19 Tagen, ungefähr wie bei Luftzutritt nach 5 Tagen, 8,88% davon erhielt.

Als bei der Gelatinefäulnisse noch nicht isolirtes Produkt fand sich unter den gegebenen Bedingungen einmal Leucin vor (Versuch II). Bei Luftzutritt war dies nie der Fall; schon nach 17 Stunden fand Nencki (l. c. S. 10) kein Leucin mehr, während es bei Ausschluss der Luft noch nach 11 Tagen constatirt wurde, später aber nicht mehr.

Während Indol oben so wenig wie bei Luftzutritt aus Gelatine entsteht, ist wieder eine der Collidinbase analog sich verhaltende Substanz isolirt worden, deren minimale Ausbeute aber hier keine Analyse zulies.

Noch möchte ich bemerken, dass nach Eindampfen des die fettsauren Salze enthaltenden Destillats der höchst widerwärtige Geruch der von Dr. Brieger aus den menschlichen Fäces isolirten Substanz bemerkbar wurde.

Eine gewisse Uebereinstimmung der Zahlen zeigen je ein Versuch an der Luft und bei Abwesenheit derselben, bei der Vergleichung der erhaltenen Werthe mit einander. Sie ist um so bemerkenswerther, als hier nur ganz geringe Quantitäten Pankreas genommen wurden und auch zu jedem Versuch nur die Hälfte bis $\frac{1}{6}$ der Gelatinemenge zur Verwendung kam:

Luftzutritt (Vers. No. 4) nach 5 Tagen, Nencki S. 18.		Luftausschluss (Vers. 8) nach 19 Tagen.
9,10%	NH ₃	10,67%
4,60 „	CO ₂	6,88 „
28,50 „	Buttersäure.	31,67 „
9,18 „	Glycocol.	8,88 „
<hr style="width: 20%; margin: 0 auto;"/> Aus 482,0 Grm.		<hr style="width: 20%; margin: 0 auto;"/> Aus 82,58 Grm.
trockner, aschefreier Gelatine.		

Stände uns eine noch grössere Auswahl von Versuchen verschiedener Dauer zu Gebote, so würden sich gewiss noch besser übereinstimmende Zahlen zur Vergleichung finden lassen; doch genügt dieses Beispiel, in Verbindung mit den oben erörterten Thatsachen, vollkommen, um den Schluss zu rechtfertigen, dass bei verhindertem Luftzutritt

durch d. geformt. Pankreasfermente b. Luftausschluss. 387

der Fäulnisprozess der Gelatine viel langsamer vor sich geht, als an der Luft. Wiederholte Untersuchungen werden auf diese Weise eine bessere Einsicht in diese complicirten Vorgänge gestatten.

Was die Eiweissversuche betrifft, so begegnet man bei Anstellung genauer quantitativer Bestimmungen um so grösseren Schwierigkeiten, je kürzer die Einwirkung des organisirten Fermentes auf das Eiweissquantum dauert, weil die Trennung der noch unzersetzten, aber gelösten Eiweissmengen von den secundären Produkten schwieriger wird.

Produkte der Eiweissfäulnis.

VIII. Versuch nach 19 Tagen.			VI. Versuch nach 29 Tagen	
6,21 Grm.	5,73 %	NH ₃	13,23 Grm.	10,88 %
5,19 "	4,79 "	CO ₂	6,42 "	5,26 "
24,92 "	23,02 "	Buttersäure.	42,56 "	34,86 "
12,29 "	11,45 "	{ Leucin, Tyrosin, } Butalanin.	14,72 "	12,05 "
57,25 "	52,89 "	Rückstand.	38,90 "	27,75 "
105,86 Grm.	97,88 %	Isolirte Produkte	110,85 Grm.	90,75 %
von 108,25 Grm.		für Eiweiss, trocken und aschefrei.	von 122,15 Grm.	

Aus diesen Versuchen über Fäulnis von Eiereiweiss ergeben sich, gegenüber den entsprechenden bei Luftzutritt, nur geringe Unterschiede bezüglich der Quantität der gewonnenen Produkte, wie untenstehende Tabelle zeigt. Hinsichtlich ihrer Qualität dagegen sind einige Ergänzungen zu machen, doch bleibt, wie bei der Gelatine, die Hauptsache die, dass der ganze Process bedeutend in die Länge gezogen wird.

Luftzutritt (Vers. No. 2)
nach 8 Tagen, Nencki S. 22.

11,00 %
5,97 "
32,65 "
3,55 "

Aus 175,0 Grm.

Luftausschluss (Vers. VI)
nach 29 Tagen.

NH₃ 10,88 %
CO₂ 5,26 "
Buttersäure. 34,86 "
Leucin etc. 12,05 "

Aus 122,11 Grm.

trocknes, aschefreies Eiweiss.

388 Jeanneret: Zersetzung von Gelatine und Eiweiss

Kohlensäure, Ammoniak, flüchtige Fettsäuren sind auch hier constante Produkte; mehr als $\frac{2}{3}$ derselben bestehen am Ende der Zersetzung aus Essigsäure und Buttersäure zu gleichen Theilen und kaum $\frac{1}{3}$ aus Valeriansäure. In früheren Stadien ist ebenfalls die Anwesenheit aller drei Säuren constatirt, und zwar während bloß Bacterien und keine Pankreassubstanz ihre Wirkung entfalteten.

Interessant ist das Auftreten der Amidovaleriansäure in Versuch VI; sie wurde bisher von Gorup-Bésanez¹⁾ aus dem Ochsenpankreas isolirt, scheint also nach jetzigem Befunde neben Leucin, als Fäulnisprodukt des Eiweisses aufzutreten und ist vielleicht früher wegen seines ziemlich ähnlichen Verhaltens häufig für Leucin gehalten worden. Letzthin fand sie auch Schützenberger²⁾ unter den Spaltungsprodukten des Eiweisses durch Barythydrat.

Auch Tyrosin ist im gleichen Versuch dargestellt worden, aber trotz seiner Bildung haben wir gleichwohl Indol bekommen und zwar in ziemlich gleicher Quantität, wie es bei Luftzutritt (Nencki) der Fall war. Versuch VII lehrt, dass es zu seiner Gewinnung nicht von Vortheil ist, die Säuren vor der Extraction mit Aether an Baryt zu fixiren.

Einmal erhielt ich merkwürdiger Weise (Versuch VIII) die sonst aus der Gelatine gewonnene Base, deren Zusammensetzung, nach der Platinbestimmung zu urtheilen, mit der collidinähnlichen, welche sonst bei Luftzutritt aus der Gelatine von Nencki zuerst dargestellt wurde, übereinstimmt.

Schon aus der Betrachtung dieser Zersetzungsprodukte allein ergibt sich, vielleicht in noch prägnanterer Weise, als bei der Gelatine das langsamere Fortschreiten der Fäulnis, der Zersetzung durch die geformten Fermente, bei Luftausschluss.

Fassen wir in Kürze die Hauptpunkte dieser Arbeit zusammen, so gelangen wir zu folgenden Resultaten:

¹⁾ Kolbe, org. Chemie Bd. I, S. 880.

²⁾ Bulletin de la société chim. 1875.

- 1) Die Zersetzung N-haltiger Substanzen und der Kohlenhydrate durch die Bacterien des Pankreas ist oben so wohl bei Luftausschluss, wie an der Luft möglich.
- 2) Doch schreitet der Process ganz bedeutend langsamer vorwärts; eine vollständige Zersetzung nimmt ungefähr sechs Mal so viel Zeit in Anspruch bei Ausschluss der Luft, als bei freiem Zutritt derselben.
- 3) Die gebildeten einfacheren chemischen Verbindungen sind in beiden Fällen die gleichen. Auch in quantitativer Beziehung ist der Unterschied gering. Interessant ist das Auftreten von Tyrosin aus Eiweiss nach 29tägiger, und von Leucin aus Gelatine nach 11tägiger Einwirkung. Bei so langer Fäulniss an der Luft wurden diese Substanzen nicht mehr erhalten. Es ist dies ein weiterer Beweis, dass bei Luftausschluss die Oxydationsvorgänge viel schwächer sind.
- 4) Bei der Gelatinefäulniss entstehen nur minimale Mengen durch KOH nicht absorbirbarer Gase.
- 5) Die Menge der CO_2 nimmt unter den gasförmigen Produkten des Eiweisses und der Gelatine täglich zu.
- 6) Die Pankreasbacterien sind Anaëroben, d. h. sie können sich unter Umständen ohne Luft entwickeln und weiter existiren.
- 7) Zur vollständigen Entwicklung der sogen. Köpfchenbacterien ist der Luftzutritt gar nicht nothwendig, wohl aber die Gegenwart stickstoffhaltiger Substanzen; in reinen Zuckertlösungen entstehen sie aus den Pankreaskeimen nicht.

Figurenerklärung.

- Fig. I. Köpfchenbacterien, Entwicklungsstufe des *Bacillus subtilis* Cohn, nach 29tägiger Zersetzung von Eiweiss durch Pankreas bei Luftausschluss (Versuch VI).
- Fig. II. In Form von Torulaketten Cohn, angeordnete Meso- und Megacoccos aus einer Rohrzuckerlösung nach 8tägiger Zersetzung durch Pankreas bei Luftausschluss.
- Fig. III. *Bacillus subtilis* Cohn, ohne Sporen, isolirt entstanden nach Kochen von einem Tag altem Pankreas in einer Rohrzuckerlösung bei Luftausschluss.

Seibert's Immersionssystem, Obj. VII, Ocular III.
Vergrößerung 1150.

Zur Kenntniss der Leucine;

von

M. Nencki.

In meiner Abhandlung über die Zersetzung der Gelatine und des Eiweisses bei der Fäulniss mit Pankreas¹⁾ habe ich eines Versuchs erwähnt, wo nach 14tägiger Digestion von 200 Grm. käuflichen Eiereiweisses mit 100 Grm. frischen Ochsenpankreas eine Substanz erhalten wurde, deren Zusammensetzung und Verhalten gegen Reagentien sie als Leucin kennzeichneten, die jedoch in ihren sonstigen Eigenschaften in mancher Hinsicht von dem gewöhnlichen Leucin, wie es verschiedene Autoren beschreiben, abwich. Ich habe seither mehrere Versuche angestellt, um die Bedingungen zu erforschen, unter denen das neue Leucin entsteht, habe es jedoch bis jetzt nur bei der pankreatischen Fäulniss erhalten können und zwar auf folgende Weise: 4—5 Stück frisches, von Fett und Bindegewebe herauspräparirtes und fein zerhacktes Ochsenpankreas, im

¹⁾ M. Nencki: Ueber die Zersetzung der Gelatine und des Eiweisses bei der Fäulniss mit Pankreas. Bern 1876. In Commissionsverlag bei J. Dalsp.

Ganzen also etwa 1500 Grm. Drüsensubstanz, werden in einem Topfe mit 5 Liter Wasser übergossen und so lange bei 40° auf dem Wasserbade digerirt, bis die anfangs saure Reaction der Flüssigkeit neutral oder schwach alkalisch wird, was meistens nach 2 Mal 24 Stunden geschieht. Hierauf wird die Flüssigkeit von den unverdauten Drüsenstückchen durch ein Eisendrathnetz filtrirt und zur Entfernung des Ammoniaks mit 300 Grm. krystallisirten Aetzbaryts destillirt. Der in dem filtrirten Retortenrückstande gelöste Baryt wurde mit Schwefelsäure vollkommen ausgefüllt und die schwefelsaure Flüssigkeit zur Entfernung der flüchtigen Fettsäuren von Neuem destillirt. Aus dem Retortenrückstande wird die Schwefelsäure zum grössten Theile durch kohlensaures Barium entfernt, jedoch so, dass das Filtrat noch schwach sauer reagirt und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft. Bei hinreichender Concentration krystallisirt dieses neue Leucin zuerst aus. Man lässt erkalten und filtrirt nach 24stündigem Stehen die abgeschiedenen Krystalle von der Mutterlauge (A) ab. Zu weiterer Reinigung habe ich die Krystalle zunächst von der Lauge abgepresst und auf Fliesspapier getrocknet, sodann 3 Mal aus heissem Wasser umkrystallisirt und zuletzt in möglichst wenig heissem Wasser gelöst, filtrirt und mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols gefüllt. Die abgeschiedenen Krystalle waren schneeweiss und aschefrei. Unter dem Mikroskope erscheinen sie als meistens concentrisch angeordnete, biegsame Nadeln oder mehr flache rhombische Tafeln. Ueber SO_4H_2 getrocknet, ergab dieses Präparat bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

0,2089 Grm. der Substanz gaben 0,4220 Grm. CO_2 und 0,1922 Grm. H_2O oder in Procenten gefunden 55,09 % C und 10,22 H. Leucin verlangt 54,96 % C und 9,92 % H.

Der Rest dieses analysirten Präparates wurde in heissem Wasser gelöst und die Lösung so weit eingekocht, bis ein Theil der Substanz auskrystallisirte. Hierauf liess ich erkalten und bestimmte in der nach 24stündigem Stehen abfiltrirten Lösung den Gehalt an Leucin. In

4,2952 Grm. der Lösung bei $14,5^{\circ}$ waren 0,0985 Grm. Leucin gelöst. Ein Theil dieses Leucins bedarf demnach 43,6 Theile kalten Wassers zur Lösung. Wie schon früher erwähnt, hat dieses Leucin einen schwach, aber deutlich süßen Geschmack. Im trocknen Reagensröhrchen erhitzt, schmilzt es nicht, sondern sublimirt in dichten, baumwollenartigen Flocken. Gleichzeitig entstehen nach Amylamin riechende Dämpfe. Im Capillarröhrchen im SO_2H_2 -Bade erhitzt, schmilzt es nicht, sondern bei etwa 210° sublimirt es zum grössten Theil und hinterlässt einen ganz geringen braunen Rückstand. H. Zollikofer¹⁾, der das Leucin aus der elastischen Faser durch Kochen mit Schwefelsäure darstellte, und der von den meisten Autoren am genauesten dessen Eigenschaften beschreibt, giebt an, dass sein Leucin in rhombischen, concentrisch angeordneten Tafeln krystallisirte, geruch- und geschmacklos war, in circa 27 Theilen kalten Wassers und in 1040 Theilen kalten, 96procentigen Alkohols sich löste, im Oelbade bei 212° sublimirte, sodann sich bräunte, jedoch ohne zu schmelzen. Man ersieht, dass die verschiedene Löslichkeit in Wasser und der süsse Geschmack die Hauptunterschiede dieser beiden isomeren Leucine sind.

Cahours²⁾ und später Hüfner³⁾ haben aus Bromcapronsäure und Ammoniak Leucin synthetisch dargestellt. Mit dem von Zollikofer aus elastischem Gewebe dargestellten scheint das so von Hüfner erhaltene Leucin identisch zu sein, da es sich ebenfalls in 27 Theilen kalten Wassers löste. Hüfner verwendete dazu durch Gährung gewonnene Capronsäure, also wahrscheinlich Isobutyllessigsäure. Am gleichen Ort bemerkt übrigens Hüfner, dass das aus Valeraldehyd durch Behandlung mit Blausäure und Salzsäure entstehende Leucin nach Kolbe's Erfahrungen mit jenem nicht identisch, sondern nur isomer ist.

Das Filtrat von dieser ersten Krystallisation (A) wurde

1) Ann. Chem. Pharm. 82, 116.

2) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 2, 78.

3) Zeitschrift f. Chem. 1868, S. 616.

auf dem Wasserbade bis zu dickem Syrup eingedampft, wobei eine neue Krystallisation erfolgte. Die abfiltrirten Krystalle wurden genau wie die ersten gereinigt, hatten auch die gleiche Löslichkeit und den gleichen Geschmack. Die Elementaranalyse jedoch des aschefreien Körpers zeigte, dass er nicht mehr reines Leucin war, sondern dass ihm bereits eine kohlenstoffärmere Amidosäure, wahrscheinlich Amidovaleriansäure, beigemischt war.

0,1928 Grm. der Substanz gaben 0,8821 Grm. CO_2 und 0,1768 Grm. H_2O oder 54,19 % C und 10,17 % H.

Das Filtrat von dieser zweiten Krystallisation wurde direct mit absolutem Alkohol gefällt und der erhaltene Niederschlag nach mehrfachem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, zuletzt aus heisser wässriger Lösung mit absolutem Alkohol gefällt. Es gelang zwar, so auch diese Krystallisation vollkommen weiss zu erhalten, jedoch nicht mehr aschefrei. Die erhaltenen Krystalle waren rhombische Tafeln von schwach bitterem Geschmack und in Wasser leichter löslich, als die zwei ersten Krystallisationen.

0,1654 Grm. dieses Präparates hinterliessen 0,0030 Grm. Asche und gaben 0,8197 Grm. CO_2 und 0,1468 Grm. H_2O oder 58,68 % C und 10,00 % H, aschefrei berechnet.

Von wesentlicher Bedeutung für die Gewinnung des schwer löslichen Leucins scheint die Dauer der Fäulniss zu sein. Bei Wiederholung dieses Versuches unter sonst genau gleichen Bedingungen, nur mit dem Unterschiede, dass ich die Flüssigkeit nicht bis zum Verschwinden der sauren Reaction, sondern 8 Tage lang ununterbrochen faulen liess, erhielt ich bei fractionirter Krystallisation des ammoniak- und säurefreien Fäulnissrückstandes zuerst ein Produkt, das geschmacklos war, die Löslichkeit des gewöhnlichen Leucins hatte und bei der Elementaranalyse 54,09 % C und 9,91 % H ergab. Das schwerer lösliche Leucin wurde in diesem Versuche gar nicht erhalten. Die zweite Krystallisation, die auch die Hauptmenge bildete, erwies sich bei näherer Untersuchung als Amidovaleriansäure. v. Gorup-Besanez¹⁾ hat bereits vor 20 Jahren

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 98, 18.

die Amidovaleriansäure aus der Bauchspeicheldrüse erhalten und analysirt. Die Eigenschaften seines Präparates beschreibt er wie folgt:

Weisse, glänzende, mit blossem Auge erkennbare prismatische Krystalle. Mikroskopische Krystallisationen stellen sich als breite rhombische Tafeln und Prismen dar, die meist sternförmig gruppirt sind, wenn dieselben aus kochendem Weingeist sich ausschieden. Der Körper ist vollkommen geruchlos, besitzt aber einen deutlichen, bitterlich scharfen Geschmack. In kochendem Weingeist ist er weniger löslich als wie Leucin, in Säuren löst er sich auf und verbindet sich damit. Die Verbindungen mit Säuren sind in Wasser weit löslicher als die entsprechenden Leucinverbindungen, sie verwittern nicht wie diese, sondern zerfliessen an der Luft. Die salzsaure Verbindung krystallisirt in Nadeln, jedoch schwierig, die salpetersaure Verbindung in breiten Blättern und Prismen. In einer trocknen Glasröhre vorsichtig erwärmt, schmilzt er und sublimirt zum Theil in dicht verfilzten Nadeln und Flocken, jedoch stets unter partieller Zersetzung.

Die von mir erhaltene Amidovaleriansäure war vollkommen rein, wie dies aus folgender Kohlenwasserstoffbestimmung hervorgeht:

0,2493 Grm. der Substanz gaben 0,4678 Grm. CO_2 und 0,2102 Grm. H_2O oder 51,17% C und 9,36% H. Die Formel $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2$ verlangt 51,28% C und 9,40% H.

In ihren Eigenschaften stimmte sie ganz mit der von Gorup-Besanez beschriebenen überein; nur hatte sie einen anfangs süsslichen, später scharf bitterlichen Geschmack. Es scheint mir daher, dass diese Amidovaleriansäure mit der von Gorup-Besanez erhaltenen identisch ist. Hervorheben will ich, dass diese Amidovaleriansäure stets in rhombischen Tafeln und Prismen krystallisirte. Ich hatte Gelegenheit, mein Präparat mit der von Dr. Jeanneret in meinem Laboratorium nach 30tägiger Fäulniss von Eiereiweiss mit einem Stückchen Ochsenpankreas bei Luftausschluss gleichzeitig erhaltenen Amidovaleriansäure zu vergleichen. Die Amidovaleriansäure aus

Eiereiweiss krystallisirte auch nach häufigem Umkrystallisiren stets in 6seitigen Tafeln, und wenn auch ihre sonstigen Eigenschaften die gleichen oder sehr ähnliche waren, — an einer genaueren Untersuchung war ich durch Mangel an chemisch reinem Material verhindert, — so bin ich doch der Ansicht, dass diese Amidosäuren nicht identisch, sondern isomer sind.

Da ich in meinen Versuchen über Fäulniss der Gelatine kein Leucin, sondern Glycocoll in grossen Mengen erhalten habe, und die jetzt im Handel vorkommende Gelatine ein sehr reines (eiweissfreies) Präparat ist, so war es für mich von Interesse, zu erfahren, ob überhaupt aus dem Molekül der reinen Gelatine Leucin abgespalten werden kann; auch wünschte ich im positiven Falle dieses Leucin mit dem bei der pankreatischen Fäulniss erhaltenen schwer löslichen zu vergleichen. Zu dem Zwecke wurde 1 Theil (250 Grm.) käuflicher Gelatine (Qualität extra fein) mit verdünnter Schwefelsäure — 8 Theile conc. Säure in 6 Theilen Wasser gelöst — 10 bis 12 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, hierauf mit viel Wasser verdünnt, die Schwefelsäure durch genaue Neutralisation mit Barythydrat entfernt und das Filtrat auf dem Wasserbade verdunstet. Sobald an der Oberfläche der Flüssigkeit sich eine Krystallhaut bildete, liess ich erkalten und filtrirte die abgeschiedenen Krystalle nach 24stündigem Stehen. Diese erste Krystallisation besteht vorwiegend aus Leucin, und demnach ist die ursprüngliche Angabe Braconnot's, dass Glutin mit SO_2 gekocht Leucin und Glycocoll liefert, richtig. Es gelang mir aber nicht, es durch fractionirte Krystallisation von den kohlenstoffärmeren Homologen vollkommen zu trennen. Auch war die Ausbeute sehr gering. Ich erhielt 1,5—2% des Rohproduktes von dem Gewichte der angewandten Gelatine und nach mehrfachem Umkrystallisiren schmolz die Menge sehr zusammen. Das genau nach dem oben beschriebenen Verfahren gereinigte Präparat ergab folgende Zahlen:

0,1568 Grm. der Substanz gaben 0,3117 Grm. CO_2 und 0,1436 Grm. H_2O oder 54,22% C und 10,17% H.

Ein Präparat, von einer zweiten Darstellung herrührend, lieferte folgende Zahlen:

0,1929 Grm. der Substanz gaben 0,3789 Grm. CO_2 und 0,1757 Grm. H_2O oder 58,56% C und 10,11% H. Die Formel $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_2$ verlangt: 54,96% C und 9,92% H.

Dieses Leucin war stets geruch- und geschmacklos, krystallisirte in undeutlichen verwachsenen rhombischen Tafeln und war im Wasser leichter löslich, als wie das süß schmeckende Fäulnisleucin.

Es ist bemerkenswerth, dass das in Wasser schwerer lösliche Leucin neben dem gewöhnlichen Leucin bei der Fäulnis des Drüseneiweisses entsteht. In dem Falle, wo ich das Auftreten des schwerer löslichen Leucins zuerst beobachtet habe, wurden 200 Grm. Eiereiweiss mit 100 Grm. Drüsensubstanz der Fäulnis unterworfen, und es ist sehr leicht möglich, dass das neue Leucin nicht aus dem Eiereiweiss, sondern aus dem Drüseneiweiss entstanden ist; denn nach 16tägiger Fäulnis von Eiereiweiss mit nur kleinem Stückchen Pankreas (8 Grm.) wurde von Herrn Jeanneret nur das gewöhnliche Leucin erhalten. Es bedarf jedoch wiederholter Versuche, ehe man diesen Unterschied zwischen Drüsen- und Eiereiweiss als wirklich bestehend wird ansehen können.

Es ist nicht zu bezweifeln, dass die Verschiedenheit der zahlreichen Eiweissstoffe in erster Linie durch die sie aufbauenden einfacheren Verbindungen bedingt wird. So liefern bei der Hydratation z. B. die leimgebenden Substanzen kein Tyrosin, wohl aber das Casein, das Serum-eiweiss, das Eiereiweiss, das Blut- und Pflanzenfibrin. Ferner wird sie bedingt durch deren relative Menge. So liefert nach Schützenberger¹⁾ bei der Spaltung durch Baryhydrat das Casein 4,1%, hingegen das Pflanzenfibrin nur 2,0% Tyrosin. Gelatine liefert nur wenig Leucin, hauptsächlich Glycocoll, dagegen giebt nach Zollikofer das elastische Gewebe, mit Schwefelsäure gekocht, Leucin als einziges krystallinisches Produkt.

¹⁾ Bull. de la Soc. chim. 24, 159.

Aus meinen Untersuchungen geht aber hervor, dass noch ein anderes Moment die Verschiedenheit der Eiweissstoffe bedingen kann, nämlich die Isomerie der Componenten selbst, wie im vorliegenden Falle des Leucins und der Amidovaleriansäure, natürlich unter der Voraussetzung, dass diese isomeren Verbindungen nicht erst durch secundäre, molekulare Umlagerungen bei der Fäulniss, oder durch die besondere Art der Wirkung, auf welche diese Substanzen in diesem Prozesse aus dem Eiweissmolekül abgespalten werden, entstehen. Auf diesen Umstand ist wohl Rücksicht zu nehmen, da gerade bei der Zersetzung complexer organischer Moleküle durch den Lebensprocess der Anaëroben vielfach isomere Verbindungen gebildet werden. Ich weiss wohl, dass meine Beobachtungen auf diesem Gebiete noch lange nicht die wünschenswerthe Vollständigkeit besitzen, da sie aber bei Studien über Eiweisskörper gewisser Maassen gelegentlich gemacht werden und so nur langsam vervollständigt werden können, so hielt ich es doch für zweckmässig, meine Wahrnehmungen zu veröffentlichen, um dadurch die Aufmerksamkeit anderer Chemiker, die sich mit Eiweisskörpern beschäftigen, auf diesen Gegenstand zu lenken. Auch bin ich mit Untersuchungen der bei der pankreatischen Fäulniss entstehenden flüchtigen Fettsäuren beschäftigt; nachdem ich schon früher dabei die Bildung zweier verschiedener Valeriansäuren bemerkt habe. Zur Vervollständigung meiner darauf bezüglichen Untersuchungen möchte ich hier noch erwähnen, dass in dem oben beschriebenen Versuche, wo ich Ochsenpankreas 6 Tage lang faulen liess, unter den flüchtigen Fettsäuren auch Capronsäure nachgewiesen wurde. Die höchst siedende Fraction ging bei nochmaligem Rectificiren constant zwischen 195—198° bei 715 Mm. Bst. über. Ein Theil davon in das Silbersalz verwandelt, ergab bei der Silberbestimmung 48,50% Ag. Capronsäures Silber verlangt 48,43% Ag. Der Rest der Säure wurde mit kohlenstoffsaurem Guanidin neutralisirt und durch Erhitzen des Salzes auf 230° in das entsprechende Guanamin übergeführt. Die erhaltene Base krystallisirte

in wohl ausgebildeten quadratischen Pyramiden genau so, wie sie Bandrowski durch Erhitzen des Guanidinsalzes der gewöhnlichen Capronsäure (Isobutylessigsäure) erhielt.

Zur Kenntniss der Chinone;

von

E. Carstanjen.

I.

Derivate des Chinons aus Thymol und aus Kampfer.

Eine Meinungsverschiedenheit zwischen Ladenburg und Liebermann¹⁾ bezüglich der Entstehung des Oxythymochinon aus Diamidothymol veranlasste mich zunächst, auf meine frühere Abhandlung über diesen Gegenstand²⁾ zurückzukommen. Ladenburg sowohl wie Liebermann haben meine Untersuchung gelegentlich wiederholt und meine Angaben bestätigt, mit einziger Ausnahme des Schmelzpunktes des Oxythymochinon, welchen zwar Liebermann annähernd meiner Angabe entsprechend, Ladenburg aber ungefähr 15° niedriger findet. Noch im Besitz einer grösseren Menge von Thymol habe ich meine früheren Angaben über den Schmelzpunkt des Oxythymochinon controliren zu sollen geglaubt, um so mehr, da ich in meinen älteren Notizen ebenfalls verschiedene beobachtete Schmelzpunkte bei dieser Substanz angegeben finde, und erst die letzten Bestimmungen einigermassen übereinstimmende Resultate lieferten.

Ich habe auf dem früher angegebenen Wege durch Reduction von Dinitrothymol und Oxydation des Diamidothymol mit Eisenchlorid eine grössere Menge (ungefähr

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 1876. 1877.

²⁾ Dies. Journ. [2] 8, 50.

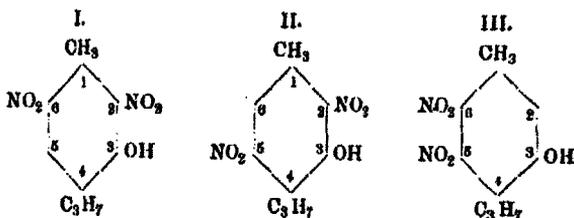
60 Grm.) Oxythymochinon dargestellt, und bei dieser letzteren Operation im Grossen Erscheinungen beobachtet, welche bei der Darstellung kleinerer Mengen nicht auftraten. Bei der Destillation des Diamidothymols mit concentrirter Eisenchloridlösung unter Einleiten von Wasserdämpfen geht zunächst der durch die früheren Beschreibungen hinreichend charakterisirte Körper von ziemlich hochrother Farbe über; nach einiger Zeit werden die übergelassenen Mengen weit weniger reichlich, der Körper scheint immer schwieriger flüchtig mit den Wasserdämpfen zu werden.

Unterbricht man zu dieser Zeit die Operation und lässt erkalten, so zeigen sich die inneren Wandungen der Retorte und der obere Theil des Kühlers mit sehr langen Nadeln von bräunlich gelber (nicht mehr rother) Farbe ausgekleidet. Die zuerst übergegangenen hochrothen Krystalle und die mit Wasserdämpfen schwerer flüchtigen, bräunlich gelb gefärbten Individuen verhalten sich Reagentien gegenüber (Lösungsmitteln z. B.) vollkommen gleich, bei der Analyse zeigen sie auch qualitativ und quantitativ genau dieselbe Zusammensetzung, der Schmelzpunkt ist dagegen verschieden. Bestimmt man den Schmelzpunkt der direct mit Wasserdämpfen übergegangenen Substanzen, so tritt die Verschiedenheit weniger hervor, da dann fast immer Gemenge beider Individuen vorliegen; es lassen sich durch dieses Verfahren weder die hochrothen Krystalle frei von den bräunlich gelben, noch jene frei von diesen darstellen. Zu einer schon annähernden Trennung scheint die Sublimation zu führen. Die Sublimation geschieht zweckmässig vom Boden eines geräumigen Porcellantiegels aus, in dessen mittlerer Höhe sich eine runde schliessende Scheibe von Filtrirpapier befindet, während eine zweite Scheibe die obere Oeffnung des Tiegels schliesst und durch den angedrückten Deckel festgehalten wird. Eine flache eiserne Schale mit Sand mit darunter gestelltem gewöhnlichen Bunsen'schen Brenner genügt zur Erzielung der nöthigen Temperatur. Der Deckel des Tiegels wird zweckmässig durch aufgelegte befeuchtete Filtrir-

papierscheiben gekühlt. Es sublimirt nun in den Raum zwischen der mittleren und oberen Papierscheibe, bei nicht zu hoch gesteigerter Temperatur, ein Conglomerat licht orangefarbener Nadeln, während die untere Fläche der mittleren Scheibe und der unter dieser befindliche Theil des Tiegels mit Nadeln von leuchtend rother Farbe incrustirt sind. Die licht orangefarbenen Nadeln zeigen einen bedeutend niedrigeren Schmelzpunkt, als die dunkler rothen. Gewöhnlich schwankt der Schmelzpunkt der hellen Krystalle zwischen 169 und 175°, doch habe ich auch durch Aussuchen der hellsten Krystallindividuen Schmelzpunkte von 165 und 166° erzielt. Die dunkelrothen Krystalle schmelzen weit höher und je nach der Reinheit der Individuen sehr verschieden. Der niedrigste beobachtete Schmelzpunkt war 183°, der höchste 221°. Arbeitet man mit kleineren Mengen, so ist eine solche Trennung in verschiedenen schmelzende Substanzen nicht zu erzielen, die ganze Masse schmilzt dann durchschnittlich zwischen 180 und 190°. Bei meinen früheren Versuchen hatte ich den Schmelzpunkt mehrmals hinter einander bei 187° gefunden.

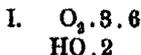
Die licht orangefarbenen und die dunkelrothen Nadeln sind beide nach der Analyse ganz reines Oxythymochinon, namentlich enthält keiner der Körper auch nur eine Spur Stickstoff! Allen Reagentien, mit welchen ich sie in Berührung brachte, gegenüber, verhalten sie sich vollkommen identisch. Da gleichwohl durch die Verschiedenheit des Schmelzpunktes, der Farbe, des Verhaltens bei der Destillation mit Wasserdämpfen und bei der Sublimation die Körper deutlich als verschiedene charakterisirt sind, so muss für die Nichtidentität ein Grund vorhanden sein, den ich im Folgenden zu entwickeln versuchen will.

Vom Thymol, als unzweifelhaft einheitlichem Individuum ausgehend, ist zunächst Dinitrothymol dargestellt worden. Das Thymol, also ein bestimmtes Paramethylpropylphenol kann drei isomere Dinitroderivate liefern, wie aus beistehendem Schema ersichtlich:



Nach allen Erfahrungen ist jedoch das aus Thymol dargestellte Dinitroderivat ein einheitliches und kein Gemenge von Isomeren. Auch Liebermann, der in neuester Zeit diesen Gegenstand sorgfältig geprüft hat, kommt zu diesem Resultat. Dasselbe gilt natürlich von dem unmittelbar aus der Nitroverbindung entstehenden Diamidoderivat des Thymols. Nehmen wir aber die Einheitlichkeit dieser Derivate, ganz abgesehen von der näheren Constitution, als feststehend an, so kann ein Dinitrophenol auch nur ein Oxythymochinon liefern, so lange wir wenigstens unsere bisherige Ansicht von der Constitution der Chinone für richtig halten. Letztere Ansicht verlangt nämlich unbedingt eine ganz bestimmte Stellung für die beiden, ein Chinon charakterisirenden Sauerstoffatome, und demnach, wenn andere Gruppen in Chinonsauerstoffe übergehen, eine ganz bestimmte Stellung für diese Gruppen. Mag diese Stellung die Ortho-, Para- oder (was sehr unwahrscheinlich) die Meta-Stellung sein, mögen in unserem Falle die beiden Nitro- resp. Amido-Gruppen in die Chinonsauerstoffe übergehen, oder mag eine Amidogruppe mit dem Hydroxyl Chinon bilden und die andere Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt werden — für jedes einheitliche Dinitrothymol und für jede Chinontheorie ist nur ein Oxythymochinon denkbar. Es erhellt dies aus folgender Aufstellung:

Es giebt ein Oxythymochinon für die Auffassung der Chinone als Parakörper:



402 Carstanjen: Zur Kenntniss der Chinone.

- II. $O_2.2.5$
HO. 3
- III. $O_2.3.6$
OH. 5

und zwar nur dieses.

Für die Auffassung der Chinone als Orthokörper:

- I. $O_2.2.3$
OH. 6
- II. $O_2.2.3$
OH. 5
- III. $O_2.5.6$
OH. 3

Für Chinon als Metakörper:

- I. $O_2.6.2$
OH. 3
- II. $O_2.5.3$
OH. 2
- III. $O_2.5.3$
OH. 6

Es erscheint also das beobachtete Auftreten zweier Oxythymochinone bei Oxydation eines einheitlichen Diamidothymols nach unseren bisherigen Anschauungen völlig unerklärlich.

Die vorliegende Schwierigkeit nun hebt sich leicht und glatt, wenn wir den Begriff eines Chinons etwas weiter fassen, als dies bisher geschehen ist¹⁾, d. h. wenn wir anerkennen, dass mehrere verschiedene Wasserstoffpaare im Benzol existiren, welche von der Gruppe (O_2), die aus zwei unter einander zusammenhängenden Sauerstoffatomen besteht, ersetzt werden können, dass also, um den einfachsten Fall zu betrachten, das Benzol selbst mehrere, und zwar nach meiner Ansicht zwei isomere Chinone bilden könne.

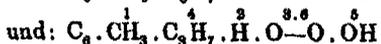
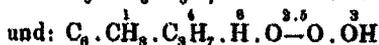
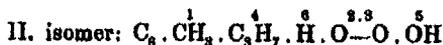
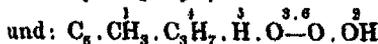
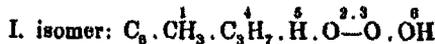
¹⁾ Es ist hier überall nur die Rede von wirklichen Chinonen im ursprünglichen Sinne; die fälschlich Chinone genannten Derivate des Phenanthren's, Anthracen's etc. gehören nicht hierher. C.

Ich habe in der That die Ueberzeugung, dass sowohl die Orthostellung, als die Parastellung von Sauerstoffatomen mit Chinonbindung vorkommen kann und dass so isomere und unter einander sehr ähnliche Chinone entstehen können. Für die Metastellung von Sauerstoffatomen scheint dagegen die Chinonbindung ausgeschlossen zu sein; dafür spricht ausser vielen früher beobachteten Thatsachen (ich erinnere nur an den interessanten, von Fittig beobachteten Uebergang von Diamidomesitylen in Oxyxylochinon) eine neue Beobachtung, welche ich weiter unten besprechen werde.

Es ist lange zweifelhaft gewesen, ob man den Chinonsauerstoffen die Ortho- oder die Para-Stellung zuschreiben solle, und noch jetzt halten sich die Gründe für die eine oder die andere Ansicht ziemlich das Gleichgewicht, auch hier fallen alle Schwierigkeiten fort, wenn wir Sauerstoffatomen sowohl in der Para- als in der Orthostellung die Fähigkeit zusprechen, Chinonbindung einzugehen. Ich möchte ferner daran erinnern, wie sich immer mehr durchgreifende Unterschiede zwischen der Ortho- und Parareihe einerseits und der Metareihe andererseits herausstellen, wie geradezu nie Körper der Metareihe bei Reactionen entstehen, bei welchen gleichzeitig, oder durch geringe Modificationen des Verfahrens, Körper der Ortho- und Parareihe leicht sich bilden, wie sich die Körper der letzteren Reihen häufig und durch wenig energische Reactionen in einander überführen lassen, während niemals die directe Verwandlung eines Ortho- oder Parakörpers in einen Metakörper gelungen ist — um es wahrscheinlich erscheinen zu lassen, dass so eclatante Eigenschaften, wie die, welche die Chinone charakterisiren, nicht nur einer der beiden, sich sonst so ähnlichen Reihen (Para und Ortho) zukommen!¹⁾

¹⁾ Ich halte die schwer wiegenden Unterschiede der Metaverbindungen einerseits, von den Ortho- und Paraverbindungen andererseits für einen ersten Stein des Anstosses gegen die Stellungshypothese der Bisubstitutionsprodukte des Benzols überhaupt — es ist unbedingt schwer einzusehen, wie dasselbe Isomerieprincip (die relative Stellung

Die Anwendung der eben besprochenen Hypothese auf unseren speciellen Fall ist einfach und erklärt vollständig das Auftreten zweier isomerer Oxythymochinone aus demselben Diamidothymol. Wir haben, mit Berücksichtigung der Schemata S. 401 und 402:



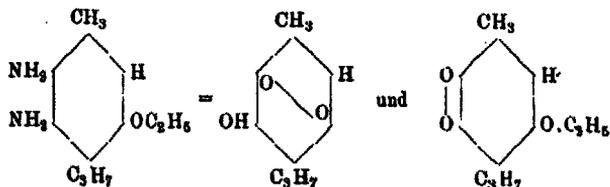
Es sei mir gestattet, hier einen Versuch zu beschreiben, welcher meine Ansicht zu unterstützen scheint, welcher aber aus den gleich zu erwähnenden Gründen nicht ganz zum Abschluss gelangt ist. Bevor Ladenburg in den Ber. Berl. chem. Ges. die Absicht aussprach, zur Entscheidung seiner Streitfrage mit Liebermann die Oxydation des Diamidothymoläthers auszuführen, hatte ich in derselben Absicht diesen Versuch bereits zum grossen Theil ausgeführt. Ich habe in Folge der Ladenburg'schen Ankündigung sofort diese Arbeit aufgegeben und theile hier nur mit, was ich bis zu diesem Zeitpunkt gefunden hatte. Mehrfach umkrystallisirtes, vollkommen reines Dinitrothymolkalium wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Bromäthyl und dem etwa dreifachen Volumen Aethylalkohol in zugeschmolzenen Glasröhren erhitzt, bei 100° trat keine Reaction ein, bei 140° war dieselbe dagegen nach zwei Stunden beendet. Der Inhalt

zweier Gruppen), welches in zwei Fällen nur relativ unbedeutende Unterschiede hervorbringt, im dritten, durchaus gleichartigen Falle so enorme Verschiedenheiten bedingen soll. Die Kolbe'sche Ansicht über die Constitution der Oxybenzoesäure im Gegensatz zur Paraoxybenzoesäure und Salicylsäure löst zwar diese Schwierigkeit gänzlich, erscheint mir aber aus anderen Gründen doch nicht so leicht annehmbar. C.

des Rohres bestand aus rein weissem Bromkalium und einer braungelben alkoholischen Lösung, letztere abfiltrirt hinterliess nach dem Verdunsten des Alkohols eine dunkelbraune ölige Flüssigkeit, fast unlöslich in Wasser, die nur schwierig zur Krystallisation zu bringen war. Versetzt man ihre alkoholische Lösung mit Wasser bis zur schwachen Trübung, so scheiden sich sehr langsam gelbe säulenförmige Krystalle ab, offenbar Dinitrothymoläthyläther, $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot H.O.C_3H_5$. Der Aether riecht schwach nach Bergamottbirnen (ein Geruch, den auch die heisse wässrige Lösung von Dinitrothymoläthyläther besitzt). Der Geruch haftet ausserordentlich lange und ist Vielen sehr unangenehm. Da die Reindarstellung des Aethers mir kein besonderes Interesse bot, so habe ich denselben direct mittelst Zinn und Salzsäure in die entsprechende Amidoverbindung übergeführt. Die Reduction erfolgt ziemlich schwierig; die entstandene Zinnchlorürdoppelverbindung wurde durch Eindampfen von überschüssiger Salzsäure befreit, in viel Wasser gelöst und das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt. Die Lösung des salzsauren Diamidothymoläthyläthers wurde nun im Wasserbade, unter fortwährendem Einleiten von Schwefelwasserstoff, eingeengt, bis sich beim Erkalten die weissen perlmutterglänzenden Schuppen der festen Verbindung ausschieden. Die wässrige Lösung des salzsauren Aethers ist an der Luft ausserordentlich leicht veränderlich, die Flüssigkeit färbt sich allmählich tief violett, auch die trockne Substanz nimmt nach eifriger Zeit, wenn auch weniger rasch, diese Farbe an. Eine stark salzsaure Lösung ist etwas haltbarer, doch tritt auch in dieser nach einiger Zeit violette Färbung ein. Der trockne salzsaure Diamidothymoläthyläther wurde nun in einer Retorte mit concentrirter Eisenchloridlösung übergossen und unter Einleiten von Wasserdämpfen destillirt. Der Inhalt der Retorte färbt sich zunächst dunkel violettbraun, und bald geht mit den Wasserdämpfen ein fester gelbrother Körper, gemischt mit einem dunkelrothen Oel, über. Im Beginn der Destillation tritt keine weitere bemerkenswerthe Erscheinung ein, nach

einiger Zeit jedoch entweichen plötzlich rothe Dämpfe aus dem kalten Ende des Kühlers, während die Gase in der Retorte selbst und in dem gläsernen Kühler farblos bleiben. Es entwickelt sich also Stickoxydgas, und zwar in grosser Menge, eine Erscheinung, welche ich niemals bei Oxydation von Amidverbindungen mit Eisenchlorid (und ich habe deren eine grosse Anzahl ausgeführt) beobachtet habe. Eine Erklärung für diese eigenthümliche Erscheinung kann ich nicht geben, da ich aus den oben erwähnten Gründen die Verfolgung der Arbeit nach dieser Richtung hin aufgegeben habe. Das wässrige Destillat enthält den vorhin erwähnten gelbrothen festen Körper und das dunkelrothe Oel, welche beide in Wasser so gut wie unlöslich sind. Der feste Körper, mechanisch und zuletzt durch wiederholtes Abpressen von dem rothen Oel getrennt, wurde nun durch Sublimation gereinigt. Er bildet so prachtvolle lichtorangefarbene Nadeln, die bei 164° (scharf) schmelzen. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt er in den eigenthümlichen Formen, welche ich in meiner früheren Abhandlung vom Oxythymochinon beschrieben habe; in Alkalien löst er sich sofort mit dunkelviolettrother Farbe, ebenso in Ammoniak und in concentrirter Schwefelsäure. Aus den Lösungen in Alkalien und Ammoniak wird er durch Säuren mit gelber Farbe wieder gefällt, die Lösung in Schwefelsäure scheidet beim Verdünnen mit Wasser dieselbe gelbe Substanz aus. Der Körper erwies sich bei der qualitativen Prüfung als stickstofffrei. Die Analyse des festen Körpers war noch nicht ausgeführt und die Untersuchung des rothen Oeles noch nicht begonnen, als ich die Verfolgung des Versuchs aufgab; von dem Oel hatte ich nur noch constatirt, dass es in kalten Alkalien unlöslich sei. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass der feste Körper Oxythymochinon ist; Krystallform, Reactionen stimmen vollständig, und auch der Schmelzpunkt, mit einigen bei jenem beobachteten Schmelzpunkten überein. Dass er ein einheitliches Oxythymochinon sei, dafür spricht das Verhalten bei der Sublimation, bei welcher völlig gleichfarbige Krystalle erhalten

werden, und namentlich der ganz scharfe Schmelzpunkt. Es handelt sich nun wesentlich darum, zu constatiren, ob der für Diamidothymoläther gehaltene Körper wirklich diese Verbindung ist, oder ob etwa die Aethylgruppe während der Reduction der Nitroverbindung ganz oder theilweise ausgetreten ist, eine Untersuchung, welche wohl Ladenburg inzwischen ausgeführt haben wird. Enthält die Diamidoverbindung — wie sehr wahrscheinlich — noch Oxäthyl, so ist der durch Oxydation derselben entstehende feste Körper offenbar unter Beseitigung der Aethylgruppe entatanden; steht es sich endlich heraus — und die Vermuthung erscheint nicht allzu gewagt —, dass das bei der Oxydation neben dem festen Körper entstehende, dunkelrothe Oel Aethoxythymochinon ist, so wäre ein directer Beweis für meine Ansicht bezüglich der Möglichkeit einer Chinonbindung der Sauerstoffe sowohl in der Para-, als in der Orthostellung gefunden, wir hätten dann nämlich bei derselben Oxydation aus:



Die folgenden Versuche sind in ihrem praktischen Theil schon vor mehr als zwei Jahren abgeschlossen gewesen, ihre Veröffentlichung wurde theils dadurch verzögert, dass die theoretische Deutung der Resultate Schwierigkeiten bot, theils durch meine Absicht einige Zwischenglieder der Untersuchungsreihe genauer zu studiren.

Das Paramethylpropylbenzol oder Cymol muss theoretisch zwei isomere Phenole bilden, deren eines das Thymol ist. Ist beim Thymol die Stellung der Methylgruppe zum Hydroxyl Meta — was durch die Bildung von Metakresol aus Thymol erwiesen scheint —, so muss bei dem isomeren Cymophenol die Hydroxylgruppe die Orthostellung zum Methyl einnehmen. Das dem Thymol isomere Cymo-

phenol ist bereits von Pott¹⁾ und Müller²⁾ dargestellt, aber nur sehr wenig untersucht worden. Ich habe eine grössere Quantität desselben bereitet und dieselbe Reihe von Untersuchungen damit vorgenommen, welche meine frühere Abhandlung³⁾ in Bezug auf das Thymol beschreibt.

Zur Darstellung eines mit der Stammsubstanz des Thymols identischen Cymols wurde zunächst fein gepulverter Kampfer mit eben so vorbereitetem Fünffach-Schwefelphosphor im Verhältniss von $5. C_{10}H_{10}O$ auf P_2S_5 in geräumigen Retorten der Destillation unterworfen, das übergehende röthlich gefärbte unreine Cymol fractionirt, dann abwechselnd mit Natronlauge und einer geringen Menge Schwefelsäure gewaschen und zuletzt über blankes metallisches Natrium rectificirt. Es gelingt so leicht, ein völlig constant siedendes Cymol zu erhalten.

Zur Ueberführung des Cymols in Sulphosäure wurde dasselbe mit dem gleichen Volumen englischer Schwefelsäure unter Zusatz von $\frac{1}{8}$ Vol. rauchender Schwefelsäure längere Zeit im Wasserbade erwärmt, während die Mischung häufig geschüttelt wurde. Die Vereinigung geht nur langsam vor sich, selbst nach 8 Tagen schieden sich beim Eingiessen in Wasser noch kleine Mengen unverbundener Cymols ab. Die wässrige Lösung der Sulphosäure wurde mittelst Filtriren durch ein benetztes Filter von dem Cymol befreit und mit Kalkmilch und kohlen-saurem Kalk neutralisirt. Die vom schwefelsauren und kohlen-sauren Kalk abfiltrirte Lösung wurde mit einer concentrirten Pottaschelösung versetzt, bis eine herausgenommene und filtrirte Probe nicht mehr durch diese Lösung gefällt wurde. Die vom kohlen-sauren Kalk getrennte Lösung des cymolsulphosauren Kalis wurde dann zuerst über freiem Feuer, zuletzt im Wasserbade vollständig zur Trockne verdampft. Zum Verschmelzen des trocknen cymolsulphosauren Kalis auf das entsprechende Phenol wird zweck-

1) Zeitschr. Chem. 1869, S. 200.

2) Ber. Berl. chem. Ges. 1869, S. 130.

3) Dies. Journ. [2] 3, 50.

mässig so verfahren, dass man in einer geräumigen Silberschale zunächst eine bestimmte Menge Aetzkali zum Schmelzen bringt und dann in die Schmelze etwa ein Viertel des Gewichtes trocknes sulphosaures Salz einträgt; es ist nicht zu rathen, mehr als 10 Gramm des Salzes auf einmal zu verschmelzen. Man unterbricht den Schmelzprocess, wenn das zuerst schmelzende und eine schwarze geflossene Schicht über dem geschmolzenen Aetzkali bildende, cymolsulphosaure Kali verschwunden ist, die Schmelze anfängt weiss zu schäumen und Wasserstoff zu entwickeln. Die erkaltete Schmelze wird mit kaltem Wasser aufgeweicht, durch Erwärmen gelöst und mit Salzsäure übersättigt. Unter Entwicklung von Strömen schwefeliger Säure scheidet sich auf der sauer gewordenen Salzlösung ein dunkelbraunes Oel ab, welches man derselben am besten durch Ausschütteln mit Aether entzieht. Es ist natürlich das Verschmelzen grosser Mengen von cymolsulphosaurem Salz eine sehr zeitraubende Arbeit, die Ausbeute aber; bei einigermaassen gut geleitetem Schmelzprocess, eine ziemlich befriedigende. Die vereinigten ätherischen Lösungen wurden in grossen Cylindern mit geschmolzenem Chlorcalcium entwässert, der Aether abdestillirt und der braune ölige Rückstand fractionirt. Nach zweimaliger Destillation siedet das Phenol ganz constant bei 230° , ist wasserhell und besitzt alle Kriterien der Reinheit. Auf -18° abgekühlt, wird das Cymophenol nicht fest, sondern nur dickflüssig, es siedet bei 230° , löst sich leicht und klar in Natronlauge und verbindet sich fast eben so leicht mit concentrirter Schwefelsäure. Es hat einen angenehm aromatischen, aber nicht an Thymol erinnernden Geruch und brennenden Geschmack. Angezündet verbrennt es ohne Rückstand mit leuchtender, russender Flamme. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,440 Grm. Substanz	gaben	1,283 CO_2	und	0,372 H_2O ,	entsprechend
		0,3499 Grm. C	oder	79,522 %	und
		0,04183 „ H	„	9,89 „	

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ (Cymophenol) verlangt:

410 Carstanjen: Zur Kenntniss der Chinone.

	Berechnet.	Gefunden.
C ₁₀ = 120	80,00 %	79,523 %
H ₁₄ = 14	9,38 „	9,390 „
O = 18	10,87 „	—
150	100,00 %	

Mit dem doppelten Volumen englischer Schwefelsäure vermischt, verbindet sich das Phenol¹⁾ leicht mit derselben zu einer dicken Flüssigkeit, welche nicht erstarrt (Thymol liefert unter denselben Umständen eine in harten Krystallen sich ausscheidende Sulphosäure, welche in der überschüssigen Schwefelsäure schwer löslich ist). Die Sulphosäure löst sich sehr leicht und klar in Wasser und ein Theil dieser Lösung wurde nun zunächst mit Braunstein oxydirt. Man muss die Retorten zu dieser Operation sehr gross wählen, da heftiges Anschäumen eintritt, am besten leitet man gleichzeitig Wasserdämpfe ein, wodurch die Destillation ruhiger und regelmässiger wird. Mit den Wasserdämpfen geht ein bernsteingelbes Oel über, welches schon im Kühler erstarrt und nach dem Abgiessen des mit übergegangenen Wassers, schon durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, völlig rein erhalten wird. Alle Eigenschaften dieses Körpers und seine durch die Analyse ermittelte Zusammensetzung charakterisiren denselben als Thymochinon, dasselbe, welches durch analoge Behandlung aus Thymol erhalten wird. Es ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol in der Wärme leichter, wie in der Kälte, und in Aether sehr leicht löslich, den Schmelzpunkt habe ich, wie den des Chinons, aus Thymol zu 45,5° gefunden. Zwei Analysen ergaben folgende Resultate:

¹⁾ Ungefähr 100 Gramm des Phenols, welche ich dargestellt hatte, sind bei den folgenden Versuchen verbraucht worden, ich bin eben damit beschäftigt, eine neue Menge darzustellen, um die Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid darauf zu untersuchen; es scheint mir von grossem Interesse, zu constatiren, ob auch beim Cymophenol, wie beim Thymol, unter Entwicklung von Propylen, ein Cressol, hier wahrscheinlich Orthocressol, entsteht, oder ob etwa unter Entwicklung von Aethylen ein Phenol des Cumols sich bildet. C.

Carstanjen: Zur Kenntniss der Chinone. 411

0,818 Grm. Substanz gaben 0,8514 CO₂ und 0,210 H₂O. Dies entspricht: 0,3822 Grm. C oder 73,018 % und 0,02888 „ H „ 7,386 „

0,504 Grm. Substanz gaben 1,348 CO₂ und 0,340 H₂O. Dies entspricht: 0,3662 Grm. C oder 73,059 % und 0,03777 „ H „ 7,494 „

Cymolechinon (C₁₀H₁₈O₂) verlangt:

	Berechnet.	Gefunden.	
		1.	2.
C ₁₀ = 120	73,177 %	73,018	72,659
H ₁₈ = 12	7,817 „	7,886	7,494
O ₂ = 32	19,016 „	—	—
164	100,000		

Die Identität des Cymphenolchinons mit dem Thymochinon zeigt sich auch in den Derivaten des ersteren; so habe ich die Dibromverbindung daraus dargestellt und vollständig mit früher beschriebenem Dibromthymochinon identisch gefunden. Ich will hier nur beiläufig ein Derivat erwähnen, welches ich aus dem Cymolechinon beiderlei Ursprungs erhalten habe; das Chinon liefert, wie das Benzolchinon, beim Behandeln mit concentrirter Salzsäure die Hydroverbindung des Monochlorcymochinons in schönen wasserhellen Prismen; es bildet sich zunächst eine dunkelbraune Lösung, aus welcher beim Eintrocknen die langen Prismen der Monochlorverbindung anschliessen; von der braunen Substanz werden sie am besten durch Sublimation getrennt. Eine Chlorbestimmung, mit kaustischem Kalk ausgeführt, gab folgendes Resultat:

0,311 Grm. Substanz gaben 0,2211 AgCl. Dies entspricht 0,0547 Grm. Cl oder 17,588 %.

Die Formel C₁₀H₁₃ClO₂ verlangt 17,705 % Cl.

Die Identität des Chinons aus Oxycymophenol und aus Thymol ist ein neuer und, wie ich glaube, strikter Beweis für die Ansicht, dass die Chinone keine Metastellung haben. Die Stellung der Sauerstoffe O—O 1.3 ist die einzige, bei welcher die in Rede stehenden Chinone durchaus verschieden sein müssten, vorausgesetzt, dass die Hydroxylgruppe des Phenols überhaupt an der Chinon-

bildung Antheil nimmt, was doch nicht zu bezweifeln ist. Beim Chinon aus Thymol würden die beiden verbundenen Sauerstoffatome neben der Propyl-, aus Oxyacymophenol neben der Methylgruppe stehen. Bei Annahme der Para- oder Orthostellung für die Chinonsauerstoffe war die Identität beider Chinone theoretisch vorauszusehen.

Zur Darstellung der dem Oxythymochinon entsprechenden Verbindung wurde die wässrige Lösung der Oxyacymophenolsulphosäure mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,8 versetzt, nach kurzer Zeit färbt sich die Lösung gelb, erwärmt sich und wird trübe, die freiwillige Erwärmung genügt zur Vollendung der Reaction, welche sich durch Abscheidung eines rothen schweren Oeles kennzeichnet. Der Process verläuft genau wie bei der Thymolsulphosäure. Das rothe Oel wird durch wiederholte Decantation mit kaltem Wasser ausgewaschen und erstarrt sehr rasch zu einem festen Krystallkuchen von Dinitrocymophenol. Das Festwerden des rothen Oeles erfolgt hier viel leichter, wie beim Dinitrothymol, bei letzterem ist es mir mehrmals vorgekommen, dass die Substanz noch nach 24 Stunden flüssig war und erst beim Hineinbringen eines Krystalls von Dinitrothymol erstarrte.

Das Dinitrocymophenol scheint, obgleich es selbst leichter krystallisirt, doch geringere Neigung zur Bildung krystallisirender Salze zu haben, wie die entsprechende Thymolverbindung; ich behalte mir eine nähere Untersuchung der beiden isomeren Verbindungen vor, und will hier nur constatiren, dass der Schmelzpunkt des Dinitrocymophenols aus Kampher weit höher liegt, wie der des Dinitrothymols. Letzteres schmilzt nach meinen Erfahrungen bei 53° (Lallem and 55°); von ersterem finde ich die Notiz, dass es zuerst nur weich wird und selbst bei 100° noch nicht völlig flüssig ist.

Das Dinitrocymophenol wurde nunmehr mit Zinn und Salzsäure in die entsprechende Amidverbindung übergeführt. Die von überschüssigem Zinn abgegossene, farblos gewordene Lösung scheidet beim Concentriren grosse, glänzende, concentrisch gruppirte Prismen der Zinnchlorür-

doppelverbindung des salzsauren Diamidocymophenols ab, welche in concentrirter Salzsäure ziemlich schwer löslich sind. Nachdem die überschüssige Salzsäure durch Eindampfen verjagt war, wurde mit Wasser aufgenommen, das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt und nach Entfernung des Schwefelzinns die Lösung concentrirt, während fortwährend ein Strom von Schwefelwasserstoff in dieselbe geleitet wurde. Versäumt man die letztere Maassregel, so färbt sich die Lösung sehr rasch unter Zersetzung dunkelroth. Das salzsaure Diamidocymophenol krystallisirt in vierseitigen, concentrisch gruppirten Nadeln, und ist in Wasser weit leichter löslich als die Zinnchlorürdoppelverbindung. In ganz trockenem Zustande hält es sich lange unverändert, das nur etwas feuchte Produkt färbt sich dagegen schon nach wenigen Stunden dunkel braunroth und verharzt. Die wässrige Lösung färbt sich an der Luft sehr rasch purpurviolett, namentlich bei Gegenwart von Basen; aber auch stark salzsaure Lösungen dieser Verbindung nehmen rasch rothe Färbung an. Man kann die Substanz zu einem sehr brillanten Versuch benutzen, um zu zeigen, dass Brunnen- oder Wasserleitungswasser immer grosse Mengen von atmosphärischer Luft enthält. Bringt man in einen sehr hohen und weiten Cylinder einige Milligramme salzsaures Amidocymophenol und lässt nun lufthaltiges Wasser in denselben fliessen, so bleibt dieses zuerst ungefärbt; je mehr aber lufthaltiges Wasser zuströmt, um so mehr färbt sich die Flüssigkeit, so dass zuletzt der Cylinder wie mit rothem Wein gefüllt erscheint.

Die entsprechende Diamidoverbindung des Thymols verhält sich in folgenden Punkten abweichend:

Die Doppelverbindung des salzsauren Diamidothymols mit Zinnchlorür ist, auch in Salzsäure, leicht löslich, sie krystallisirt in farblosen feinen Nadeln. Beim Eindampfen der von Zinn durch Schwefelwasserstoff befreiten Lösung krystallisiren farblose rhombische Tafeln, deren Winkel sich denen der Würfelflächen sehr nähern. Die wässrige Lösung des salzsauren Diamidothymols färbt sich an der

Luft ebenfalls rasch roth und kann zu demselben Versuch verwendet werden, wie die Lösung des Diamidocymphenols; enthält aber die Lösung freie Salzsäure, so tritt die Rothfärbung erst nach langer Zeit oder gar nicht ein. Doppelverbindungen der Amidosalze mit Platinchlorid darzustellen, gelingt nicht, in der Kälte scheiden auch concentrirte Lösungen auf Zusatz von Platinchlorid nichts ab, und beim Erwärmen, ja sogar beim freiwilligen Verdunsten bildet sich sofort Oxythymochinon. Sehr leicht bildet sich die Oxyverbindung aus beiden Diamidosalzen durch Eisenchlorid; am besten durch Destillation der trocknen Salze mit einer concentrirten Eisenchloridlösung und Wasserdämpfen: Beim salzsauren Diamidocymphenol treten hierbei genau dieselben Erscheinungen ein, wie ich S. 399 ff. vom Diamidothymol beschrieben habe. Das Produkt ist denn auch in der That vollständig mit jenem aus Diamidothymol identisch. Den Schmelzpunkt fand ich für die gelbrothen Krystalle zwischen 167° und 178° schwankend, für die dunkelrothen bei 188° und einmal bei 201° . Die Verbindung ist in Wasser schwer, in Alkohol leichter, in Aether sehr leicht löslich. In kaustischen Alkalien und Ammoniak löst sie sich mit prachtvoll violettrother Farbe, durch Säuren werden aus dieser Lösung gelbrothe Flocken gefällt. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich ebenfalls purpurviolett, durch Wasser wird die Substanz unverändert aus der Lösung wieder gefällt.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. (Gelbrothe sublimirte Krystalle vom Schmelzpunkt 172° .)

0,243 Grm. Substanz gaben	0,592 CO_2 und	0,1485 H_2O , entspre-
chend	0,1615 Grm. C oder 66,460 % und	
	0,0165 „ H „	6,790 „

II. (Dunkelrothe Krystalle, Schmelzpunkt 188° .)

0,313 Grm. Substanz gaben	0,7593 CO_2 und	0,1918 H_2O , entspre-
chend	0,2071 Grm. C oder 66,166 % und	
	0,0218 „ H „	6,805 „

Die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$ verlangt:

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
C ₁₀ = 120	68,86 %	68,460	68,188
H ₁₂ = 12	6,87 „	6,790	6,805
O ₈ = 48	26,87 „	—	—
180			

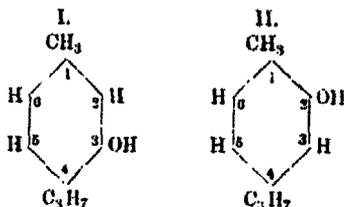
Die empfindlichste Reaction auf Oxythymochinon oder, wie wir es jetzt richtiger nennen müssen, Paracymoloxychinon ist sein Verhalten gegen Alkalien, die aller kleinste, kaum sichtbare Spur wird von diesen mit prachtvoll violetter Farbe gelöst und ertheilt dann sehr grossen Mengen von Flüssigkeit dieselbe Farbe; so wie die Lösung sauer wird, verschwindet die rothe Farbe und die Flüssigkeit erscheint farblos oder ganz schwach gelblich gefärbt, wenn nicht so viel Oxychinon angewandt wurde, dass sich die gelben Flocken desselben ausscheiden. Fittig empfiehlt¹⁾ sein Oxyxylochinon aus Diamidomesitylen als Index bei der Acidimetrie; unser Chinon ist zu diesem Zweck gewiss eben so empfindlich und hat vor jenem den Vortheil der weit leichteren Darstellbarkeit. Aus dem käuflichen Thymol lässt sich in kurzer Zeit und mit sehr reichlicher Ausbeute eine grössere Menge Paracymoloxychinon darstellen.

Wir haben gesehen, dass das Diamidocymophenol, eben so wie das Diamidothymol, jedes bei der Oxydation mit Eisenchlorid, Oxychinone liefern, welche unabhängig von der Stammsubstanz genau dasselbe Verhalten zeigen. In beiden Fällen ist aber das Produkt nicht ein einheitliches, sondern zeigt, zwar nicht chemischen Reagentien gegenüber, aber doch physikalisch, Unterschiede in Farbe, Schmelzpunkt etc. Unter meinen früheren Versuchen, die isomeren Chinone zu trennen und zu isoliren, scheint mir einer besonderes Interesse zu haben. Als ich das Rohprodukt der Oxydation der Diamidoverbindungen mit Zinn und Salzsäure reducirte, das Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernte und die filtrirte Lösung im Kohlensäure-

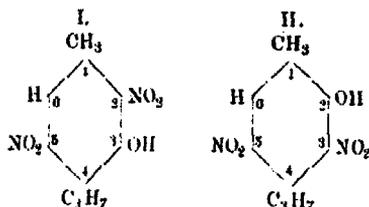
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 180, 81.

strom concentrirte, resultirte eine weisse Krystallmasse, welche sich vollständig einheitlich zeigte; wird die wässrige Lösung derselben in der Kälte mit Eisenchlorid versetzt, so scheidet sich sofort ein sehr voluminöser, orange-gelber, flockiger Niederschlag ab, welcher getrocknet und sublimirt jetzt ein einheitliches Oxychinon vom Schmelzpunkt 165° ist. Es ist, wenn wir meine im Anfange dieser Abhandlung gegebene Erklärung der Isomerie der Oxychinone acceptiren, jedenfalls interessant, dass bei der Oxydation des Trihydroxyparacymols, bei welchem die grösste Freiheit für Chinonbildung vorhanden ist, sich nur ein Chinon bildet, während bei der Oxydation der Diamidokörper, bei welcher zwei Chinone nur durch ganz verschiedene Reactionen entstehen können (das eine Mal durch Chinonbildung aus einer Hydroxyl- und einer Amido-, das andere Mal aus zwei Amidogruppen), sich regelmässig beide Chinone wirklich bilden.

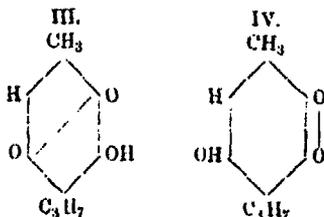
Zum Schluss nur einige Worte über die Identität der aus Cymophenol und Thymol entstehenden Chinone. Wenn ich früher die Ansicht gehabt habe, die Chinonsauerstoffe träten an die Stelle der beiden Amidogruppen in der Diamidoverbindung, eine Ansicht, welche Ladenburg noch in neuerer Zeit gegen Liebermann vertheidigt hat, so muss dieselbe jetzt, als nicht länger haltbar, aufgegeben werden. Mögen wir uns die Chinonsauerstoffe in der Parao- oder in der Orthostellung denken, wenn die Hydroxylgruppe keinen Antheil an der Chinonbildung nimmt, also an ihrer ursprünglichen Stelle stehen bleibt, so müssen aus Kampher-cymophenol und aus Thymol unbedingt verschiedene Oxychinone entstehen, eben durch die verschiedene Stellung des Hydroxyls in den beiden Stammverbindungen. Nehmen wir aber an, dass die Hydroxylgruppe mit einer Amidogruppe Chinon bilde, während die andere Amidogruppe durch ein neues Hydroxyl ersetzt wird, so unterliegt die Erklärung der Identität beider Oxychinone nicht nur keiner Schwierigkeit, sondern diese Identität war sogar vorauszusehen. Bezeichnen I und II die Schemata unserer Stammsubstanzen, des Thymols und des Kampher-



cymphenols, so können die beiden zuerst eintretenden Nitrogruppen nach dem Princip eintreten, dass die erste sich neben das Hydroxyl stellt, die zweite der längeren (Propyl-)Seitenkette möglichst nahe tritt; bei I also die Stellen 2 und 5, bei II die Stellen 3 und 5 eingenommen werden. Es entstehen dann die isomeren Nitroverbindungen (mit denen die betr. Amidgruppen correspondiren):



Aus diesen muss aber, vorausgesetzt, dass die Hydroxylgruppe an der Chinonbildung wenigstens einmal Antheil nimmt, dasselbe Chinon entstehen, gleichviel ob den Chinonsauerstoffen die Para- oder Orthostellung zukommt:



Für die Parastellung bildet sich aus I und II immer III, für die Orthostellung immer IV.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, April 1877.

Ueber den sogenannten Herapathit und
ähnliche Acidperjodide;

von

S. M. Jørgensen.

(Schluss.)¹⁾

Purpureokobaltchloridperjodidsulfat.

In der berühmten Abhandlung, durch welche Gibbs und Genth so vielfach unsere Kenntniss der ammoniakalischen Kobaltverbindungen erweiterten, beschreiben sie auch²⁾ ein Salz, welches sie „Acid sulphate of purpureo-cobalt“ nennen. Die Darstellungsweise derselben ist sehr einfach. Man rührt Purpureokobaltchlorid mit concentrirter Schwefelsäure zu dickem Teig zusammen und verdünnt, nachdem die Chlorwasserstoffentwicklung aufgehört, mit etwa 2 Maass Wasser. Bei einiger Stunden Stehen der so gebildeten Auflösung scheidet sich dann das Salz als violettrothe Krystalle ab. Diese sind, nach Waschen mit wenig kaltem Wasser, „usually free from chlorine“. Indem ich ganz nach dieser Vorschrift verfuhr, fand ich anscheinend die Angaben Gibbs und Genth's völlig bestätigt. Die Auflösung der Krystalle in kaltem Wasser wurde durch Silbernitrat nicht gefällt, und ich benutzte die Krystalle zur Darstellung eines Perjodidsulfats. Es zeigte sich aber, dass wenn ich die in dieser Verbindung gefundene Kobaltmenge als 10 NH_3 , Co_2 , das Bariumsulfat als SO_4 und den mit Silbernitrat erhaltenen Niederschlag als Jod berechnete, so erhielt ich wiederholt die Summe der Procentzahlen = 119 bis 120. Die einzige Weise, auf welche ich mir dies erklären konnte, war, dass der Niederschlag, welchen ich als reines Jodsilber betrachtete, eine erhebliche Menge Chlorsilber enthielt, und beim Glühen in Chlor zeigte sich in der That, dass er auf 8 At. Jod

¹⁾ Fortsetzung der S. 82 abgebrochenen Abhandlung.

²⁾ Sill. americ. Journ. [2] 88, 821.

2 At. Chlor enthielt. Jetzt wurde die Procentzahlsumme sehr nahe = 100, aber es folgte hieraus zugleich, dass auch das als chlorfrei betrachtete saure schwefelsaure Salz eine erhebliche Menge Chlor enthalten müsste. Dem ist auch so; es ist nur die Lösung in kaltem Wasser, welche durch Silbernitrat nicht gefällt wird; beim Kochen scheidet sich reichlich Chlorsilber aus. Ich habe das Verhalten des Purpurechlorids gegen concentrirte Schwefelsäure eingehend untersucht, nie aber unter den von Gibbs und Genth angegebenen Bedingungen ein chlorfreies Salz erhalten. Es bilden sich unter Umständen so drei schwefelsaure Salze, ein saures und zwei neutrale, alle halten aber auf 10NH_3 , Co_2 , 2 At. Chlor. Ich werde demnächst Näheres über diese Salze berichten. Hier sei nur erwähnt, dass sie alle durch Zusatz von einer Lösung von Jod in Jodwasserstoff dasselbe chlorhaltige Perjodidsulfat abscheiden.

Zur Darstellung dieser Verbindung kann man die erwähnten chlorhaltigen Sulfate — ein Gemisch von diesen wird sehr leicht nach Gibbs und Genth's Weise erhalten — in Wasser unter Zusatz ein wenig verdünnter Schwefelsäure, welche die Auflösung sehr erleichtert, auflösen, mit Jod in Jodwasserstoff versetzen und den glänzenden, herapathitähnlichen Niederschlag, nach vollständigem Absetzen, schnell mit kaltem, schwachem Weingeist (etwa 40°Tr.)¹⁾ waschen, pressen und neben Vitriolöl trocknen. Auch aus der sauren Mutterlauge von Gibbs und Genth's Salz oder aus einer Lösung von Purpurechlorid in erwärmter verdünnter Schwefelsäure wird mit Leichtigkeit dasselbe Salz erhalten.

Die Verbindung bildet ziemlich grosse, dunkel olivengrüne, metallglänzende Blätter; gewöhnlich sind sie rechteckig, jedoch treten auch verschiedene Formen auf. Sie polarisiren das Licht sehr kräftig: || ganz hell olivengrünlichbräunlich in dünnen, mehr olivenbräunlich in dickeren

¹⁾ Wasser scheint allmählich, jedoch nicht schnell, zersetzend zu wirken.

420 Jörgensen: Ueber den sogenannten Herapathit

Platten, + undurchsichtig. Bei längerem Liegen an der Luft verliert das Salz allmählich etwas Jod. Die Analyse der neben Vitriolöl getrockneten Verbindung ergab:

1. Darst. Aus dem krystallisirten chlorhaltigen Sulfat. 0,7118 Grm., mit Wasser übergossen, lösten sich auf Zusatz einiger Tropfen wässriger schwefliger Säure beim Stehen mit schön rother Farbe. Die Lösung gab beim Kochen mit Natron Kobaltoxyduloxyd und die hiervon filtrirte Flüssigkeit, wie gewöhnlich, 0,8087 Chlor- + Jodsilber, welches sich in 0,5851 Chlorsilber verwandelte.

0,8480 Grm. mit Natriumcarbonat eingetrocknet, dann geglüht und mit Wasser ausgezogen, lieferten nach Kochen mit Salzsäure 0,3310 Bariumsulfat. Der Rückstand vom wässrigen Auszug ergab 0,1521 Co_6O_7 .

2. Darst. Aus der Mutterlauge des chlorhaltigen Sulfats. 0,5396 Grm. gaben, wie oben, 0,8649 Chlor- + Jodsilber und 0,4828 Chlorsilber.

0,7380 Grm. gaben nach vorsichtigem Glühen, Befeuchten mit Schwefelsäure und wiederholtem schwachen Glühen 0,2621 Kobaltsulfat.

3. Darst. Aus der Flüssigkeit, welche beim Stehen das chlorhaltige Sulfat liefert (vergl. oben). 0,5092 Grm. gaben 0,1958 Bariumsulfat und 0,0926 Co_6O_7 .

0,3998 Grm. lieferten 0,1410 CoSO_4 .

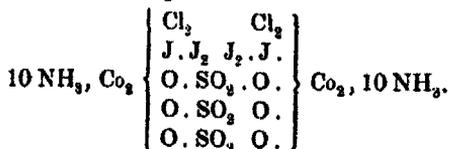
0,4966 Grm. gaben, wie in der ersten Analyse, 0,0894 Co_6O_7 und 0,5764 Chlor- + Jodsilber, welche in 0,4205 Chlorsilber verwandelt wurden.

4. Darst. Aus Purpureochlorid und verdünnter Schwefelsäure. 0,8373 Grm. gaben 0,2218 Kobaltsulfat.

Dass die Verbindung ein Purpureosalz ist, geht mit Sicherheit daraus hervor, dass man beim Behandeln derselben mit zu völliger Lösung nicht hinreichender, schwächer, wässriger, schwefliger Säure ein Filtrat erhält, aus welchem kalte verdünnte Salzsäure sogleich Purpureochlorid scheidet, und zwar so vollständig, dass die überstehende Flüssigkeit fast farblos erscheint.

	Theorie.	Gefunden.						
20 NH_3	340	19,23	—	—	—	—	—	—
4 Co	296	13,35	13,71	13,52	13,42	13,82	13,67	13,20
4 Cl	142	6,03	8,28	8,22	8,53	—	—	—
6 J	762	43,10	43,04	42,91	43,51	—	—	—
3 SO_3	240	13,57	13,48	—	13,80	—	—	—
3 O	48	2,72	—	—	—	—	—	—
	1768	100,00						

Die Formel ist folglich:



Dieses Perjodid ist nicht in starkem Weingeist oder Aether löslich, sehr schwer in Wasser mit brauner Farbe. Sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, wie auch beim Kochen färbt sich Schwefelkohlenstoff nur äusserst schwach davon. In der wässrigen Lösung lassen sich $\frac{2}{3}$ des Jods durch Natriumhyposulfit nachweisen.

0,3075 Grm. lösten sich beim Stehen in verschlossener Flasche mit 250 Com. Wasser. Die Flüssigkeit wurde mit Stärkelösung gebläut, die blaue Farbe verschwand auf Zusatz von 6,665 Grm. Natriumhyposulfitlösung, wovon 77,00 Grm. = 1 Grm. Jod.

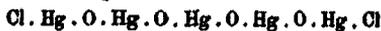
Theorie.	Gefunden.
28,78 % freieres Jod.	28,1

Es findet sich sicher eine ähnliche Verbindung des Radikals $4 \text{ NH}_3, \text{ Pt}$. Sie wird gebildet beim Auflösen des Platodiammoniumchlorids in wenig Wasser, Zusatz von concentrirter Schwefelsäure und Eingiessen von Jodtinctur in die noch heisse Flüssigkeit. Gewöhnlich scheidet sich dabei sogleich etwas Platindiammoniumjodid ab; wird aber von diesem schnell abfiltrirt, so erfüllt sich die Flüssigkeit mit mehrere Centimeter langen Nadeln von hell olivengelber Farbe, welche sehr kräftig polarisiren. Es war mir jedoch nicht möglich, dieselben genauer zu untersuchen, weil sie beim Waschen sowohl mit Wasser, wie mit Weingeist sehr leicht zersetzt werden, ja selbst bei einiger Stunden Stehen unter der Flüssigkeit, in welcher sie entstanden, sich in rothbraune Blätter verändern. Dass die ursprüngliche Verbindung chlorhaltig ist, schliesse ich daraus, dass reines Platodiammoniumsulfat nicht jene Nadeln, sondern nur die dem Chlorosulfat von Gros entsprechende Jodverbindung liefert.

VI. Zur Theorie dieser Verbindungen.

Die Acidperjodide enthalten, wie die reinen Superjodide, ihr Jod in zweierlei Zuständen, als Jodwasserstoff und in einer freieren Form, in welcher es passend molekulares Jod genannt werden kann, weil es in vielen Beziehungen die Eigenschaften des freien Jods zeigt. Es wirkt nämlich auf polarisirtes Licht wie der Turmalin ein¹⁾; es zersetzt Schwefelwasserstoff unter Schwefelabscheidung, färbt Weingeist braun, Stärke blau, wird durch reducirende Mittel wie schweflige Säure oder Natriumhyposulfit zu Jodwasserstoff, vereinigt sich direct mit Thalliumjodür zu Thalliumjodid, mit Quecksilber bald zu Jodür, bald zu Jodid, welches letztere, wie auch das Thalliumjodid, sich mit der ganzen oder einem Theil der rückstän-

¹⁾ Dass dem freien Jod diese Eigenschaft zukommt, lässt sich leicht beobachten, wenn nur so dünne Krystallblätter desselben zur Verfügung stehen, dass sie durchsichtig sind. Solche werden am leichtesten durch freiwilliges Verdunsten einer Lösung von Jod in Selenkohlenstoff erhalten. Die Krystalle zeigen sich gewöhnlich als farrenkrautähnliche Aggregate, welche durchsichtig sind und in durchfallendem polarisirtem Licht, je nach der Stellung des Polarisationsplanes hellbraun oder undurchsichtig erscheinen. Bisweilen erhält man so auch durchsichtige rhombische Blättchen von der optischen Wirkung: || der langen Diagonale dunkelbraun, + undurchsichtig. In den Perjodiden tritt nun das Jod, so zu sagen, in verdünntem Zustande auf, daher zeigen auch grössere und dickere Krystalle dies Verhalten. Und wenn die Acidperjodide dasselbe in noch weit höherem Massstabe zeigen, so dürfte dies zum Theil darin liegen, dass sie molekulares Jod an mehreren verschiedenen Orten enthalten, zum Theil vielleicht auch in ihrer eigenthümlichen atomistischen Structur. In dieser Beziehung habe ich schon einige bestätigende Data gesammelt. Beispielsweise führe ich nur an, dass das braune Quecksilberoxychlorid, welches Millon (Ann. chim. phys. [8] 18, 372) darstellte, beim Versetzen einer kalten Lösung von Kaliumbicarbonat mit einer kalt gesättigten Quecksilberchloridlösung und Kochen des Filtrats, nach meinen Beobachtungen in fast rechteckulären Blättern (die langen Seiten erscheinen schwach gekrümmt) auftritt von der optischen Wirkung: || dunkelbraun, + hellgelb. Die Formel dieser Verbindung:



zeigt mit der des Herapathits eine auffallende Analogie.

digen Verbindung zu einem Doppelsalz vereinigt. Endlich wirkt es gewöhnlich auf Silbernitrat wie freies Jod, indem zugleich Silberjodid und -Jodat entstehen. Alles dieses scheint sehr gut der Vorstellung zu entsprechen, welche man sich ganz im Allgemeinen von den sogenannten „molekularen Verbindungen“ bilden kann. Indessen glaube ich, dass es sehr gefährlich ist, in die Wissenschaft Begriffe einzuführen, welche nicht definirt werden können, und zur Definition jenes Begriffes hat man ja eigentlich nur die negative Bestimmung: molekulare Verbindungen sind solche, welche sich der Theorie der constanten Atomigkeit nicht anpassen wollen.

Auch werde ich jetzt zeigen, dass es chemische Verbindungen giebt, welche in allen oben genannten Eigenschaften den Perjodiden entsprechen.

Vor einigen Jahren zeigte Blomstrand,¹⁾ dass sich Kaliumplatinocyanür direct mit 2 At. Jod zu der Verbindung



vereinigt, welche letztere später von Holst²⁾ untersucht wurde. Ich erhielt dieselbe beim Auflösen des Kaliumplatinocyanürs in wenig Wasser, Versetzen mit Jodtinctur und Verdunstenlassen neben Vitriolöl. So erhält man sehr schöne, braune, glänzende, anscheinend quadratische Platten ($\infty P : \infty P \infty$ gef. $\approx 185^\circ$ bis $185,5^\circ$). Dass diese Verbindung eine chemische ist, liegt nahe. Wir kennen Verbindungen von di- und tetravalentem Platin, und wenn sich das Kaliumplatinocyanür mit 2 At. eines elektronegativen Radikals vereinigt, so liegt es nahe, mit Blomstrand hier einen ganz normalen Uebergang von einer Plato- zu einer Platinverbindung zu sehen.

Nichts desto weniger habe ich gefunden, dass das Jod in dem Jodplatinocyanalkalium alle die Eigenschaften des molekularen Jods der Perjodide zeigt. Die optische Wir-

¹⁾ Dies. Journ. 111, 218.

²⁾ Bidr. t. Kännedom af Platinans Cyanföreningar. Lund 1874, S. 27.

kung der Krystalle ist sehr hervortretend: $\parallel \infty P_{00}$ dunkelviolett, + hellgelb. Das Jod ist so lose gebunden, dass die Krystalle bei längerem Liegen an der Luft erheblich davon verlieren. Sie lösen sich in Wasser mit brauner Farbe. Die Lösung färbt Stärke blau, die Farbe verschwindet aber durch Zusatz von schwelliger Säure oder Natriumhyposulfit. Man kann so die Jodmenge der Verbindung bestimmen:

0,3706 Grm. wurden in Wasser gelöst. Nach Zusatz von Stärkelösung wurden zur Entfärbung gebraucht: 11,68 Grm. einer Natriumhyposulfitlösung, wovon 77 Grm. = 1 Grm. Jod:

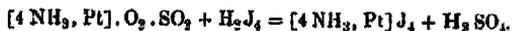
Theorie: 40,05 Proc. Jod. Gefunden: 40,2.

Die braune wässrige Lösung wird durch Schütteln mit Quecksilber entfärbt unter Bildung von viel Quecksilberjodür, durch Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel. Die Verbindung zeigt folglich in Beziehung auf das molekulare Jod alle Eigenschaften der Perjodide.

Noch schlagender ist es jedoch, dieselben bei so ausgeprägt chemischen Verbindungen, wie normalen Salzen der Platinbasen wiederzufinden. Beim Versuch, ein Acidperjodid von Platodiamin (Reiset's erste Base) oder Platindiamin (Gros' Base) darzustellen, löste ich schwefels. Platodiamin in sehr überschüssiger schwacher Schwefelsäure und versetzte die heisse Lösung mit einer Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure. Es schied sich sofort ein schwarzgrüner, krystallinischer Niederschlag ab, der sich theilweise beim Kochen mit der Flüssigkeit wieder auflöste. Die fast siedende Lösung wurde von dem Rückstand (b) abgegossen und schied bei langsamem Erkalten ziemlich grosse Krystalle (a) aus, welche mit Weingeist, in welchem sie sich unlöslich zeigten, gewaschen wurden. Der Rückstand (b) wurde mit kaltem Wasser gewaschen. Sowohl a wie b waren indessen vollständig schwefelsäurefrei. Neben Vitriolöl getrocknet ergaben sie:

Theorie für $4\text{NH}_3, \text{PtJ}_4$		Gefunden in	
		a.	b.
Pt	25,58	25,14	25,39
J	65,63	65,64	—

Beide bestanden demnach aus Platindiammoniumjodid. Die Säure H_2J_4 hat einfach die Schwefelsäure ausgetrieben:



Dieses Verhalten erklärt, warum man so oft bei Darstellung von schwefelsaurem oder salpetersaurem Jodoplatindiamin aus schwefelsaurem oder salpetersaurem Platodiamin, unter Anwendung von alter Jodtinctur, sogleich etwas Platindiammoniumjodid gebildet erhält.¹⁾ Dies rührt nämlich einfach von dem Jodwasserstoff her, welchen eine solche Jodlösung immer enthält. Ferner folgt aus obiger Reaction eine sehr einfache Darstellungsweise des Platindiammoniumjodids. Letzteres wird nämlich äusserst leicht und schön beim Zusatz einer wässrigen Lösung von Jod in Jodkalium zu einer solchen von Platodiammoniumchlorid und Schütteln des Gemisches. Das so gebildete Platindiammoniumjodid tritt in stark glänzenden, schwarzen, ausgezeichnet scharf begrenzten rhombischen Blättern von 70 bis 71° auf. Dünne Exemplare sind durchsichtig und polarisiren sehr schön: || der langen Diagonale bräunlich mit violetter Nüance, + undurchsichtig. Die wässrige Lösung ist gelbbraun und verliert Jod beim Kochen. Sie färbt sich schon in der Kälte durch Stärkelösung blau, und das Präparat hielt kein freies Jod, denn auch fein gepulvert färbte es nicht Schwefelkohlenstoff. Die wässrige Lösung entfärbt sich durch schweflige Säure und Natriumhyposulfit, durch Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel und, was schon Cleve²⁾ bemerkte, durch Quecksilber unter Bildung von Quecksilberjodür und Platodiammoniumjodid. Es sind, wie man sieht, ganz die für die Perjodide charakteristischen Verhältnisse.

Das Verhalten gegen Quecksilber fand ich jedoch einer genaueren Untersuchung werth; ich erwartete nämlich eigentlich die Bildung eines Quecksilberjodiddoppelsalzes. Ich wiederholte daher den Versuch unter etwas

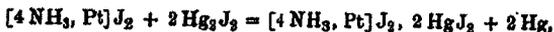
¹⁾ Bei längerem Erwärmen des weingeistigen Gemisches kann man sehr erhebliche Mengen dieses Salzes erhalten.

²⁾ Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsal. 8. Ser. 6, No. 5, S. 49.

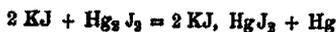
abgeänderten Bedingungen; ich schüttelte Platindiammoniumjodid mit kaltem Wasser und Quecksilber, so lange sich die Flüssigkeit durch aufgelöstes Jodid gelb färbte, kochte dann längere Zeit die Flüssigkeit mit dem abgehobenen Quecksilberjodür und filtrirte kochend. Beim Erkalten der filtrirten Flüssigkeit schied dieselbe dann lange citrongelbe Nadeln des gesuchten Quecksilberjodid-doppelsalzes ab. Dieselben erscheinen unter dem Mikroskop als gezahnte Aggregate schief abgeschnittener, mit ihrer Längsaxe parallel zusammengewachsener Prismen. Dasselbe Doppelsalz wird sehr leicht erhalten durch Zusatz von Kaliumquecksilberjodid zu einem gelösten Platodiammoniumsalz. Es ist sehr schwer in kaltem Wasser und verdünnten Säuren löslich und bildet daher ein ausgezeichnetes Kennzeichen der Platodiammoniumsalze, weit empfindlicher als die Bildung von Platodiammonium-Platinchlorür (Magnus' Salz). Das luftgetrocknete Salz ist wasserfrei. Die Analyse ergab:

Theorie für $[4 \text{NH}_3, \text{Pt}] \text{J}_2, 2 \text{HgJ}_2$.	Gefunden.
Pt	18,87
J	53,86
	18,74
	53,88

Wenn das Salz aus Platodiammoniumjodür und Quecksilberjodür entsteht:



so ist diese Reaction der bekannten:



ganz ähnlich.

Wird das Quecksilberdoppelsalz mit Wasser gekocht, so zersetzt es sich theilweise unter Abscheidung rothen Quecksilberjodids, und das Filtrat setzt beim Erkalten gelbe Nadeln des Doppelsalzes ab (gef. 18,70 Proc. Platin). Die Mutterlauge von diesen Krystallen giebt mit Kaliumquecksilberjodid wieder das Doppelsalz in reichlicher Menge. Letzteres wird daher durch Kochen mit Wasser dissociirt, aber selbst bei mehrstündigem Kochen nicht vollständig.

Aus Obigem erhellt, dass auch in dieser Beziehung das Platindiammoniumjodid ganz den Charakter eines Per-

jodids hat. Es unterliegt nämlich kaum einem Zweifel, dass, wenn die Bildung des Doppelsalzes hier in zwei Phasen geschieht, so liegt das ausschliesslich darin, dass hier in wässriger, bei den Perjodiden in weingeistiger Flüssigkeit gearbeitet wird.

In Platindiammoniumjodid haben wir folglich ein vollständiges Analogon der reinen Perjodide. Es konnte eingewendet werden, dass diese Verbindung vielleicht eigentlich nicht das ist, wofür wir sie halten, sondern ein wirkliches Perjodid von Platodiammoniumjodid,

also nicht: $\text{Pt} \begin{Bmatrix} \text{J} \\ \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{J} \\ \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{J} \\ \text{J} \end{Bmatrix}$, sondern $\text{Pt} \begin{Bmatrix} \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{J} \\ \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{J} \\ \text{J}_2 \end{Bmatrix}$,

und dass die oben von mir angegebene Darstellungsweise, so wie der Umstand, dass alles Jod durch Silbernitrat abgeschieden wird, eben in diese Richtung zeigen. Dazu kann aber bemerkt werden, dass die Darstellungsweise nichts beweist, weder für die eine, noch für die andere Auffassungsweise. Cleve hat z. B. die Verbindung aus salpetersaurem Chloroplatindiamin (Gros' Nitrat) und Jodkalium dargestellt. In Bezug auf die Einwirkung von Silbernitrat, so ist es eine von der organischen Chemie wohl bekannte Erscheinung, dass das Jod weit leichter als das Chlor ausgetrennt wird. Auch würde, die Richtigkeit der letzteren Auffassungsweise vorausgesetzt, aller Wahrscheinlichkeit nach, durch die Einwirkung des Silbernitrats ein Gemisch von Silberjodid und Silberjodat entstehen, es bildet sich aber nach meinen Versuchen nur Jodid. Ferner ist es leicht darzuthun, dass Platindiammoniumjodid wirklich mit der entsprechenden Chlorverbindung, von welcher man, wie Grimm¹⁾ zeigte, bei kürzerem Kochen mit Silbernitrat nur die Hälfte des Chlors abscheiden kann, völlig analog ist. So hat J. Thomsen²⁾ ge-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 90, 77.

²⁾ Oversigt over K. D. Vidensk. Selekt. Forh. 1867, S. 281.

zeigt, dass Platindiammoniumchlorid durch Schwefelwasserstoff unter Schwefelabscheidung und Bildung von Platodiammoniumchlorid zersetzt wird. Ich kann hinzufügen, dass Gros' Chlorid bloß beim Schütteln mit kaltem Wasser und Quecksilber unter Bildung von Quecksilberchlorür und Platodiammoniumchlorid zersetzt wird. Der Rückstand auf dem Filter schwärzt sich nämlich sofort mit Ammoniak, die filtrirte Flüssigkeit giebt mit Jodkalium keinen Niederschlag, sie färbt sich nur bräunlich (indem sie eine Spur Platindiammoniumchlorid noch enthält); mit Jod in Jodkalium gelöst, entsteht dagegen sogleich Platindiammoniumjodid, mit Kaliumquecksilberjodid sogleich und reichlich Platodiammoniumquecksilberjodid, mit Wasserstoffplatinchlorür sogleich und reichlich Platodiammoniumplatinchlorür. Platindiammoniumjodid und Gros' Chlorid sind folglich vollständig analog.

Endlich habe ich gefunden, dass das Jod in schwefelsaurem und salpetersaurem Jodoplatindiamin ganz dasselbe Verhalten zeigt, wie das molekulare Jod der Perjodide. Ob es nun auch sogleich recht plausibel scheinen konnte, das Platindiammoniumjodid als ein Platodiammoniumperjodid aufzufassen, so ist die analoge Auffassung hier nicht thunlich, denn diese Verbindungen enthalten nicht, wie alle Perjodide, ihr Jod in zwei verschiedenen Zuständen. Und doch polarisiren sie das Licht kräftig. Ihre wässrige Lösungen sind intensiv gefärbt und verlieren beim Erwärmen Jod. In den kalten Lösungen lässt sich die Jodmenge durch Entfärbung mit Natriumhyposulfit bestimmen. So fand ich in schwefelsaurem Jodoplatindiamin 40,9 Proc. Jod (Theorie 41,22). Die kalten Lösungen werden auch durch schweflige Säure und, unter Schwefelabscheidung, durch Schwefelwasserstoff entfärbt. Sie färben sich durch Zusatz von Stärkelösung blau. Sie werden durch Schütteln mit Quecksilber unter Bildung von schwefelsaurem oder salpetersaurem Platodiamin entfärbt, und zwar entstehen hier, auch beim Kochen, keine Quecksilberjodiddoppelsalze, was auch nicht zu erwarten war. Ich kann hinzufügen, dass die entsprechenden Chlorverbin-

dungen (Gros' Nitrat und Sulfat) sich gegen die Reductionsmittel ganz wie Platindiammoniumchlorid verhalten.

Noch werde ich eine neue Verbindung erwähnen, welche dieselben Reactionen zeigt. Sie entsteht beim Lösen des neutralen Platodiammoniumsulfats in siedendem Wasser, Zusatz von zur Bildung von schwefelsaurem Jodoplatindiamin bei Weitem nicht hinreichender Jodtinctur, und sofortigem Filtriren der fast siedend heißen Flüssigkeit von entstehendem schwarzem Niederschlag (von Platindiammoniumjodid). Bei langsamem Erkalten scheidet die filtrirte Flüssigkeit davon centimeterlange, rhombische Tafeln von einer eigenthümlichen braungelb-violetten Farbe. Sie zeigen das optische Verhalten: || einer Seite des Rhombus bläulichpurpurroth, + gelb bis gelbbraun. Beim Erwärmen decrepitiert das Salz sehr heftig. Es löst sich schwer in Wasser mit intensiv gelber Farbe. Die Lösung giebt beim Kochen Joddämpfe ab. Sie wird durch Schwefelwasserstoff, unter Schwefelabscheidung, und durch schweflige Säure entfärbt, durch Stärke gebläut, durch Quecksilber unter Bildung von Quecksilberjodür und schwefelsaurem Platodiamin entfärbt. Nach Entfärben der Lösung durch schweflige Säure giebt die Flüssigkeit mit Wasserstoffplatinchlorür Magnus' Salz, mit Kaliumquecksilberjodid Platodiammoniumquecksilberjodid. Sie enthält folglich ein Platodiammoniumsalz. Die Formel der Verbindung ist:



	Theorie.	Gefunden.	
Pt	40,49	40,20	40,64
J	25,97	26,03	—
SO ₃	16,36	16,73	16,54

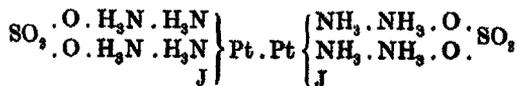
Das Jod wurde durch Entfärben der kalten Lösung mit Natriumhyposulfit bestimmt.

Diese Verbindung ist mit dem von Cleve¹⁾ beschriebenen Sulfat von Jododiplatinamin isomer. Letzteres

¹⁾ K. Sv. Vet. Akad. Handl. 7, No. 7, S. 12.

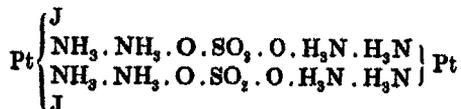
480 Jørgensen: Ueber den sogenannten Herapathit

bildet ein in Wasser fast unlösliches, voluminöses, chromgelbes Pulver ohne Spur von Krystallisation. Die rationalen Formeln dieser zwei Isomeren sind:



Diplatindiammoniumsals

und



Platinplatodiammoniumsals.

Diese Isomerie beweist, dass die Diplatinverbindungen nicht als Doppelverbindungen von Plato- und Platinbasen zu betrachten sind, und die Eigenschaften des neuen Salzes thun ferner dar, dass sich keine Grenze zwischen den Perjodiden und chemischen Verbindungen ziehen lässt.

Wenn aber die Perjodide als chemische Verbindungen aufzufassen sind, so scheint es mir am einfachsten, ihre Theorie aus der Mehrwerthigkeit des Jods zu entwickeln. Ich weise in dieser Beziehung auf die von mir anderswo¹⁾ gemachten Andeutungen hin, aus welchen meine Auffassung hinreichend erhellen wird. Die Schlüsse, welche aus den soeben erwähnten Facta auf die Theorie der Platinbasen gezogen werden können, gehören nicht hierher und bedürfen neuer Untersuchungen, um spruchreif zu werden.

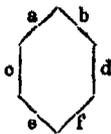
Zusatz, über die Krystallformen niedrigerer und höherer Jodide.

Verschiedene zerstreute Beobachtungen, welche ich bei der Untersuchung der reinen Perjodide machte, so wie die ganz eigenthümlichen krystallographischen Verhältnisse der 1. Reihe der Chininperjodidsulfate haben veranlasst, dass ich die Jodide und die entsprechenden Perjodide ein

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 2, 485.

wenig genauer krystallographisch untersucht habe. So unvollkommen die Resultate auch sind, scheinen sie mir jedoch von einem gewissen Interesse, weil die in Folgendem nachzuweisenden Uebereinstimmungen all zu zahlreich sind, um ganz zufällig zu erscheinen. Sie zeigen jedenfalls in dieselbe Richtung wie die von Marignac¹⁾ und V. v. Lang²⁾ ausgesprochenen Auffassungen, nach welchen eine überwiegende Menge derselben oder doch derselben electronegativen Radikale, welche zwei Verbindungen gemein haben, eine sonst nicht vorauszusehende Isomorphie bedingen kann.

Ich werde jetzt kurz die von mir beobachteten Facta erwähnen und des besseren Vergleichs wegen von beistehender typischer Form ausgehen, weil es Tafeln von dieser und ähnlicher Form sind, die ich gemessen habe.



Strychninverbindungen.

1. Jodwasserstoffsäures Strychnin. $ab = 90,5^\circ$. $ad = 45^\circ$ bis $45,5^\circ$. Durch Zusatz von Jodkalium zu der heissen Lösung des salzsauren Salzes oder durch vorsichtiges Fällen der weingeistigen Lösung mit Aether.

2. Strychnintriiodid. $ab = 82,50^\circ$. $bd = 188,35^\circ$. Hjortdahl.³⁾

3. Methylstrychniniodid. $ab = 103^\circ$. c und d selten. Bei langsamem Erkalten der wässrigen Lösung oder, in schärferen Formen, bei vorsichtigem Fällen der weingeistigen Lösung mit Aether.

4. Methylstrychnintriiodid. $ab = 105^\circ$.

5. Aethylstrychniniodid. $ab = 90,5^\circ$. Selten kommt eine andere Form vor, welche ich mit α bezeichne, wo a und e fehlen und wo $bc = 87,5^\circ$, $bf = 104,5^\circ$. Bei vorsichtigem Fällen der weingeistigen Lösung mit Aether.

¹⁾ Ann. ch. phys. [4] 8, 89.

²⁾ Sitzungsber. d. Wien. Akad. 55, 2. Abth., 408.

³⁾ Overs. over K. Dansk. Vid. Selsk. Forh. for 1869, S. 137.

432 Jörgenson: Ueber den sogenannten Herapathit

6. Aethylstrychnintriiodid. $ab = 105^\circ$.

7. Amylstrychniniodid. $ab = 102^\circ$. c und d selten, jedoch habe ich $bd = 128,5^\circ$ gemessen. Bei langsamem Erkalten einer mit Jodkalium versetzten Lösung des Chlorids wird das Jodid theils als Nadeln, der auf dieselbe Weise gebildeten ganz ähnlich, aber wie diese unmessbar, theils in scharf begrenzten Blättern erhalten.

8. Amylstrychnintriiodid. $ab = 104,5^\circ$.

9. Amylstrychninpentajodid. $ac = 117^\circ$. $ad = 63^\circ$ bis $63,5^\circ$.

10. Bromäthylenstrychniniodid. Gewöhnlich rechteckige Tafeln. Nicht selten findet sich doch $ab = 137$ bis 138° und eine andere Form (α), wo a und e fehlen, und wo $bc = 92,5^\circ$, weit seltener ist eine dritte Form (β), wo c und d fehlen, und wo $ab = 105^\circ$, $ac = 75$ bis 76° . Durch Füllen einer heissen, sehr verdünnten Lösung des Chlorids mit Jodkalium und sehr langsames Erkaltenlassen.

11. Bromäthylenstrychnintriiodid. $ab = 104$ bis 105° . $bd = 127,5^\circ$ bis 128° .

Die Formen 3, 4, 5 α , 6, 7, 8, 10 β und 11 sind augenscheinlich identisch. Wird diese Form mit $ab = 105^\circ$ als $\overline{P}\infty$ betrachtet, so wird die Form 10 = $\frac{1}{3}\overline{P}\infty$ (ab ber. = 138° , gef. = 137 bis 138°), 9 und 10 α werden $\frac{2}{3}\overline{P}\infty$ (ac ber. = 117° , 8'; gef. = 117°). bf in den Formen 1 und 5 werden $\frac{4}{3}\overline{P}\infty$ (ab ber. = 88° , 42'; gef. = $90,5^\circ$). ab in der Form 2 wird $\frac{3}{8}\overline{P}\infty$ (ab ber. = $81^\circ 58'$; gef. = $82^\circ 50'$).

Brucinverbindungen.

1. Jodwasserstoffsäures Brucin. $ab = 96^\circ$. Beim Fällen des Chlorids mit Jodkalium und Stehen.

2. Brucintriiodid. $ab = 44^\circ 28'$; $bd = 157^\circ 36'$; $bf = 135^\circ 12'$. Hjortdahl¹⁾.

3. Methylbruciniodid. $ab = 97$ bis 98° ; $bd = 131$ bis $131,5^\circ$. Nicht ganz selten kommt auch eine andere

¹⁾ Die Form ab, so wie die unten mit * bezeichneten Formen betrachtet Hjortdahl als verticale Prismen.

Form (α) vor, bisweilen auf demselben Krystalle, wo $ad = 65,5^\circ$ bis 66° . Beim Vermischen der kalten Lösung des Chlorids mit Jodwasserstoff und kurzem Stehen.

4. Methylbrucintrijodid. $ab = 101^\circ$.

5. Aethylbrucinjodid. $ab = 96^\circ$. Wie die Methylverbindung dargestellt.

7. Amylbrucinjodid. $ab = 98,5^\circ$; $bd = 130,5^\circ$. Man fällt das Chlorid mit Jodkalium, löst den Niederschlag durch Erwärmen und lässt die Flüssigkeit langsam erkalten.

8. Amylbrucintrijodid. $ab = 101,5^\circ$; $ad = 50,5^\circ$; $ae = 180^\circ$.

9. Allylbrucinjodid. $ab = 99^\circ$; $bd = 130$ bis 131° .

10. Allylbrucintrijodid. $ab = 100^\circ$; $bd = 130^\circ$.

Die Formen 1, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 10 sind sicher dieselben, indem die Winkel mit ebenen Uebergängen zwischen 96° und $101,5^\circ$ variiren. Setzt man $ab = 101^\circ$ (Mittel der Trijodide) als $\overline{P\infty}$, so wird bf in 2 $= \frac{1}{3} \overline{P\infty}$ (ber. $135^\circ 12'$; gef. $= 135^\circ 12'$). Setzt man $ab = 97^\circ$ (Mittel der Jodide) $= \overline{P\infty}$, so wird die Form $3\alpha = \frac{1}{2} \overline{P\infty} \cdot \infty \overline{P\infty}$ (ber. $= 66^\circ 8'$; gef. $= 65,5^\circ$ bis 66°).

Cinchoninverbindungen.

1. Methylcinchoninjodid. $ab = 100,5^\circ$ bis 101° ; $bd = 129$ bis 130° . Beim Zusatz von Jodkalium zu heisser, ziemlich verdünnter Lösung des Chlorids und Stehenlassen.

2. Methylcinchonintrijodid. $ab = 98^\circ$; $bd = 131^\circ$.

Chininverbindungen.

1. Methylchininjodid. $ab = 134,5^\circ$. Wie die Cinchoninverbindung darzustellen.

2. Methylchinintrijodid. $ab^* = 134^\circ$. Hjortdahl.

3. Aethylchininjodid. $ab = 135^\circ$. Wie Methylcinchoninjodid darstellbar.

4. Aethylchinintrijodid. $ab^* = 133^\circ 55'$. Hjortdahl.

Chinidinverbindungen.

1. Methylchinidinjodid. $ab = 137^\circ$; $bd = 111$ bis 112° . Wie die Cinchoninverbindung darstellbar.

2. Methylchinidintrijodid. $ab = 98,5^\circ$. Wird ab in dieser Verbindung = $\bar{P}\infty$ gesetzt, so wird ab im Jodid ziemlich nahe $\frac{1}{2}\bar{P}\infty$ (ber. = $133^\circ 24'$). Es ist nicht ohne Interesse, dass beide Formen bei den verwandten Cinchonin- und Chininverbindungen vorkommen, nämlich $\bar{P}\infty$ bei den Cinchonin-, $\frac{1}{2}\bar{P}\infty$ bei den Chininverbindungen.

Atropinverbindungen.

1. Atropintriiodid. $ab^* = 137^\circ 30'$. Hjortdahl.

2. Atropinpentajodid krystallisirt bald in den von mir früher¹⁾ beschriebenen eigenthümlichen Formen, bald in gezahnten Aggregaten, deren einzelne Zähne völlig parallel erscheinen. Die Zähne haben gewöhnlich den Winkel (ab) = $67,5^\circ$; recht häufig haben jedoch einige Zähne desselben Aggregats einen anderen Winkel (α) = 106° ; bisweilen befinden sich beide Formen auf demselben Zahn in Combination.

Betrachtet man ab in 1 als $\bar{P}\infty$, so wird $2\alpha = 2\bar{P}\infty$ (ber. = $104^\circ 15'$) und die gewöhnliche Form $2 = 4\bar{P}\infty$ (ber. $65^\circ 28'$).

Tarconinverbindungen.

1. Tarconiumjodid. $ad = 64^\circ$ bis $64,5^\circ$. b und e fehlen gewöhnlich.

2. Tarconiumtrijodid. $ab^* = 139^\circ 29'$. Hjortdahl.

3. Tarconiumheptajodid. $ad = 61,5^\circ$. b und e fehlen gewöhnlich.

Setzt man ab im Trijodid = $\bar{P}\infty$, so wird ab im Heptajodid = $\frac{3}{2}\bar{P}\infty$ (ad ber. = $61^\circ 1'$) und ab im Jodid = $\frac{1}{3}\bar{P}\infty$ (ber. $63^\circ 47'$).

¹⁾ Dies. Journ. [2] 3, 330.

Quecksilberverbindungen.

1. Quecksilberjodid (gelbes). $ab = 65^{\circ} 30'$; $bf = 114^{\circ}$.
c und d fehlen.
2. Quecksilberhexajodid. $ab = 66^{\circ}$; $bf = 112^{\circ}$ bis 113° . c und d fehlen.

Kupferammoniakverbindungen.

1. $[4 \text{NH}_3, \text{Cu}] \text{J}_2, \text{H}_2\text{O}$. $ab = 72^{\circ}$.
2. $[4 \text{NH}_3, \text{Cu}] \text{J}_4$. $ab = 74^{\circ}$ bis 75° .
3. $[4 \text{NH}_3, \text{Cu}] \text{J}_6$. $ab = 76,5^{\circ}$.

Auch bei den von Weltzien dargestellten, von Schabus gemessenen Perjodiden zeigen sich ähnliche Verhältnisse. So krystallisirt

$\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{J}$ quadratisch. Polkantenwinkel der Pyramide $= 119^{\circ} 18'$.

$\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{J} \cdot \text{Cl}_2$ quadratisch. Polkantenwinkel der Pyramide $= 122^{\circ} 8'$.

$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J} \cdot \text{J}_2$ quadratisch. Polkantenwinkel der Pyramide $= 121^{\circ} 46'$.

Kopenhagen, polytechnische Lehranstalt,
März 1877.

Thermochemische Untersuchungen:

von

Julius Thomson.

XXIV. Ueber Platin und Palladium.

Da die Platinmetalle eine besondere Gruppe unter den Metallen bilden, war es von Interesse, auch einige dieser Körper bezüglich ihrer Affinitätserscheinungen auf thermochemischem Wege zu untersuchen, und ich wählte Platin und Palladium als Repräsentanten der beiden Abthei-

lungen, die sich wesentlich durch die Verschiedenheit der Atomzahlen ihrer Glieder unterscheiden. Zur ersten Abtheilung gehören bekanntlich Platin, Iridium und Osmium, zur zweiten Palladium, Rhodium und Ruthenium. Die Untersuchung hat wesentlich den Zweck, die Affinität dieser Metalle für Chlor, Brom und Sauerstoff festzustellen, weil dadurch Fundamentalgrößen erreicht werden für die Berechnung der Wärmetönung bei der Bildung anderer Verbindungen dieser Metalle. Ich gebe erst die Resultate der experimentellen Untersuchung der beiden Metalle und werde dann zum Schluss das Verhalten der beiden Metalle näher discutiren.

A. Platin.

Das Platin besitzt bekanntlich zwei näher untersuchte Oxyde und ihnen entsprechende Chlorverbindungen, von welchen letzteren indessen nur die eine in isolirtem Zustande bekannt ist. Das Platinchlorid wird nämlich stets nur in Verbindung mit anderen Körpern, wie NOCl , HCl , KCl u. s. w., erhalten. Eine nähere Untersuchung dieser Verbindungen zeigt, dass der Körper PtCl_6H_2 , welcher im wasserfreien Zustande unbekannt ist, als eine zweibasische Wasserstoffsäure zu betrachten ist, und dass die sogenannten Doppelchloride des Platins die Salze dieser Säure sind, und zwar als Haloidsalze aufzufassen. Meine schon längst publicirten Untersuchungen über die Neutralisationsphänomene der Platinchloridwasserstoffsäure (Pogg. Ann. 139, 213 ff.) beweisen dieses in völlig befriedigender Art.

1. Die Platinchloridwasserstoffsäure, PtCl_6H_2 , neutralisirt in wässriger Lösung genau 2 Mol. Natronhydrat, und ein Ueberschuss von Natronhydrat ist ohne fernere Wirkung auf die Verbindung. Aus den l. c. beschriebenen Versuchen No. 141—143 geht hervor, dass die Wärmetönung dieselbe wird, wenn man 1 Mol. PtCl_6H_2 mit 2, 4 oder 6 Mol. Natronhydrat vermischt; sie beträgt nämlich:

a	(PtCl ⁶ H ³ Aq, aNaOHΔq)
2	27216°
4	27240
6	27388

In dem letzten Versuche ist die Natronmenge hinlänglich, um das Platinchlorid völlig zu zersetzen, aber die Wärmetönung zeigt, dass die Reaction nur eine Neutralisation der Säure durch 2 Mol. Natronhydrat ist.

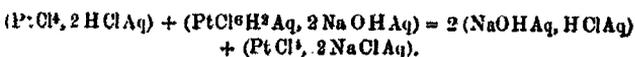
Die Grösse der Neutralisationswärme der Platinchloridwasserstoffsäure ist gleich derjenigen der starken Wasserstoffsäuren; für Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure ist die Neutralisationswärme für 2 Mol. Natronhydrat 27400° (vergl. Pogg. Ann. 143, 538).

Da die Neutralisationswärme der Platinchloridwasserstoffsäure in wässriger Lösung gleich derjenigen der Chlorwasserstoffsäure ist, so lässt sich für die Wärmetönung bei der Bildung der in Wasser löslichen Platindoppelchloride folgender Satz ableiten:

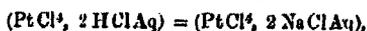
Wenn 1 Mol. wasserfreies Platinchlorid, PtCl₄, sich mit 2 Aequivalenten eines in Wasser gelösten Chlormetalls (den Alkalien, alkalischen Erden oder der Magnesiareihe entsprechend) zu einem in Wasser gelösten Doppelchlorid verbindet, ist die Wärmetönung stets dieselbe, und zwar gleich derjenigen, welche der Lösung des wasserfreien Platinchlorids in Chlorwasserstoffsäure entspricht.

Die Bildung des Doppelchlorids lässt sich nämlich in doppelter Art vollziehen. Erstens wird wasserfreies Platinchlorid in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die gebildete Platinchloridwasserstoffsäure mit einer Basis neutralisirt; zweitens wird die Basis erst in Chlorwasserstoffsäure gelöst und alsdann das Platinchlorid in der entstandenen Lösung gelöst. In beiden Fällen bildet sich das nämliche Platindoppelchlorid aus denselben Bestandtheilen — 1 Mol. wasserfreies Platinchlorid, 2 Mol. Chlorwasserstoffsäure und 2 Aequivalenten der fraglichen Basis — und die

Wärmetönung muss demnach gleich gross sein. Es ist z. B. für Natron als Basis:

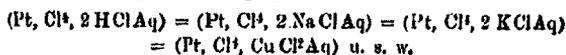


Da nun die Neutralisationswärme der Platinchloridwasserstoffsäure und für die Chlorwasserstoffsäure für die gleiche Quantität Basis dieselbe ist, wird



was zu beweisen war; denn für alle Metalle, die wie Natrium mit Platinchlorid lösliche Doppelchloride bilden, wird die Reactionsformel der beispielsweise benutzten ganz analog.

Dieser Satz ist für die Bestimmung der Bildungswärme der löslichen Platindoppelchloride von grosser Bedeutung, denn wird die Bildungswärme einer dieser Verbindungen gemessen, so ist diejenige der übrigen löslichen Doppelchloride gleichzeitig gefunden; denn es wird z. B.



Ich wählte als Grundlage für die Untersuchung das Platinchloridchlornatrium.

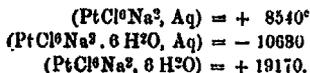
2. Platinchloridchlornatrium krystallisirt bekanntlich mit 6 Mol. Wasser in luftbeständigen Krystallen, die bei höherer Temperatur Wasser verlieren. Auf 150 bis 160° erhitzt, wird das Salz völlig wasserfrei, ohne eine Zersetzung zu erleiden, und das wasserfreie Salz löst sich eben so leicht als das krystallisirte. Ich bestimmte die Lösungswärme beider Salze. In jedem Versuche wurde $\frac{1}{30}$ Mol. des Salzes in Wasser gelöst, d. h. bezugsweise 28,25 und 22,85 Gramm Salz. Die Wassermenge war beim krystallisirten Salze 804,6; beim wasserfreien 720 Gramm. Da das krystallisirte Salz 5,4 Grm. Wasser enthält, so wird die ganze Wassermenge für dieses 810 Grm. für $\frac{1}{30}$ Mol. Salz. Die Zusammensetzung der entstandenen Flüssigkeiten war demnach $\text{PtCl}_2\text{Na}_2 + 900\text{H}_2\text{O}$ und $\text{PtCl}_2\text{Na}_2 + 800\text{H}_2\text{O}$. Die Berechnung der Versuche geschieht nach der Formel

$$r = 20(t_2 - t_1) a,$$

indem a den Wasserwerth des gefüllten Calorimeters bezeichnet. Die Beobachtungen sind folgende:

No.	Salz.	a	T	t ₁	t ₂	r
894	Pt Cl ₂ Na ₂ + 6 H ₂ O	818	17,6	18,110	17,460	- 10634°
895				18,555	17,905	- 10634
896	Pt Cl ₂ Na ₂	727	17,8	17,610	18,195	+ 8506
897				17,670	18,260	+ 8578

Das Resultat ist demnach, dass das krystallisirte Salz sich mit einer Wärmeabsorption von 10630°, das wasserfreie Salz dagegen mit einer Wärmeentwicklung von 8540° löst; da die Differenz der beiden Wärmetönungen diejenige ist, welche der Bildung des krystallisirten Salzes aus Wasser und dem wasserfreien Salze entspricht, so erhalten wir für diese Reaction eine Wärmeentwicklung von 19170°. Wir haben also gefunden:



Ein Theil der grossen Wärmeentwicklung bei der Bildung des krystallisirten Salzes aus Wasser und dem wasserfreien Salze stammt bekanntlich aus der latenten Wärme des Wassers, welches vom flüssigen in den festen Zustand übergeführt wird. Da die Schmelzwärme für 1 Mol. Wasser 1440° beträgt, würde die Wärmetönung bei der Aufnahme von 6 Mol. Eis vom wasserfreien Salze 19170—8640 oder 10530° entsprechen, was eine bedeutende Affinität des Salzes zum Wasser zeigt. Man wird sich erinnern, dass alle meine Werthe, wenn nicht besonders anders angegeben wird, die Wärmetönung bei der Reaction der Körper in dem Zustande, in welchem sie sich bei der mittleren Temperatur von etwa 18° befinden, ausdrücken. Die Werthe für andere Zustände der Körper lassen sich immer leicht aus diesen berechnen, und man ist durch die consequente Durchführung dieser Regel stets sicher, die richtigen

440 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

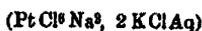
Werthe zu benutzen, ohne erst aus dem Texte die Bedeutung derselben suchen zu müssen.

3. Platinchloridchlorkalium. Wenn wässrige Lösungen von Natriumplatinchlorid und Chlorkalium vermischt werden, tritt keine Wärmetönung ein, wenn die Lösungen so verdünnt sind, dass kein Niederschlag entsteht; im entgegengesetzten Falle wird aber eine Wärmeentwicklung eintreten, deren Grösse proportional der Quantität des ausgeschiedenen Kaliumplatinchlorids ist, denn die Wärmeentwicklung stammt aus der entbundenen Lösungswärme dieses Körpers.

Wenn man die Lösungswärme des Kaliumplatinchlorids messen will, ist es nothwendig, in der Art zu arbeiten, dass eine schnelle und möglichst vollständige Präcipitation stattfindet. Dieses wird leicht erreicht, wenn ein Ueberschuss von Chlorkalium benutzt wird, und mein Verfahren war deshalb folgendes: Meine Chlorkaliumlösung hatte die Concentration $\text{KCl} + 100 \text{H}_2\text{O}$; in diese Lösung wurde wasserfreies Natriumplatinchlorid hineingebracht, und die Temperaturänderung gemessen. Die Wirkung ist fast momentan, und in der Lösung, deren Concentration sich nicht durch die Zersetzung ändert, bleibt nur etwa 1 Tausendstel des Platins zurückgehalten. In jedem Versuche wurde $\frac{1}{3}$ Mol. der Chlorkaliumlösung, d. h. 624,87 Grm. und $\frac{1}{30}$ Mol. wasserfreies Natriumplatinchlorid oder 22,85 Grm. benutzt. Da die specifische Wärme der Chlorkaliumlösung nach meinen Untersuchungen (Pogg. Ann. 142, 369) gleich 0,948 ist, und da der Wasserwerth des Calorimeters 6 Grm. betrug, so ist die Formel zur Berechnung der entwickelten Wärme

$$r = 20(t_2 - t_1) \cdot 597,7.$$

Die Beobachtungen waren folgende:



No.	T	t_1	t_2	r
398	18,3	17,233	19,080	22080 ^c
399	19,4	17,400	19,240	21996

Die Wärmeentwicklung ist die Summe aus der Lösungswärme des wasserfreien Natriumplatinchlorids und der Präcipitationswärme des Kaliumplatinchlorids. Da jene Grösse 8540° beträgt (Versuch No. 898 ff.), so würde die Präcipitationswärme des Kaliumplatinchlorids $r - 8540^\circ$ oder 18500° sein für den Fall, dass dieses Salz sich völlig aus der Lösung niederschläge. In der That bleibt aber ein geringer Theil in der Lösung, und eine besondere Untersuchung zeigte, dass die in den beiden Versuchen entstandenen Lösungen bezugsweise 0,198 und 0,170 Grm. Platin enthielten oder 0,0010 und 0,0009 Mol. $PtCl_6K_2$. Es waren demnach in den zwei Versuchen nicht 0,05 Mol., sondern nur 0,0490 und 0,0491 Mol. $PtCl_6K_2$ niederschlagen. Wird deshalb der Werth $r - 8540^\circ$ mit diesen Grössen dividirt, dann resultirt die totale Präcipitationswärme des Moleküls Platinchloridkalium; sie wird 18760°, und die Lösungswärme, welche jener gleich mit entgegengesetztem Vorzeichen ist, wird

$$(PtCl_6K_2, Aq) = - 18760^\circ.$$

4. Platinchlorür-Chlorkalium. Dieses Salz lässt sich am leichtesten schnell und rein in der Art darstellen, dass man in Wasser suspendirtes Chlorkalium-Platinchlorid mit reinem, präcipitirten Kupferchlorür reducirt und die heiss filtrirte Lösung durch Abkühlung krystallisiren lässt, wie ich es in einer besonderen Mittheilung in diesem Journal [2] 15, 295 näher beschrieben habe.

Die Lösungswärme dieses Salzes wurde durch folgende Versuche ermittelt:

($PtCl_6K_2, Aq$)

No.	Salz.	Wasser.	T	t_1	t_2	r
900	28,07 Grm.	600 Grm.	16,3	16,560	15,460	— 12191°
901	21,08 „	600 „	17,4	18,440	17,420	— 12257

Der Wasserwerth des Calorimeters war 6 Gramm. Die Lösungswärme des Platinchlorür-Chlorkaliums ist demnach

$$(\text{PtCl}^4 \text{K}^2, \text{Aq}) = -12220^\circ.$$

Die eben besprochene Reduction einer Platinchloridlösung mittelst in Wasser suspendirten Kupferchlorürs ist völlig für calorimetrische Zwecke geeignet, da sie fast momentan stattfindet. Ich benutzte eine Lösung von Platinchloridnatrium von der Concentration $\text{PtCl}_6 \text{Na}_2 + 800 \text{H}_2\text{O}$; für jeden Versuch wurde $\frac{1}{40}$ Mol. verwendet. Der obere Behälter des Mischungs calorimeters enthielt die Platinlösung, der untere Behälter dagegen 450 Grm. Wasser mit 4 bis 5 Grm. suspendirten Kupferchlorürs. Ein Ueberschuss von Kupferchlorür ist hier nicht schädlich, weil die Reduction in der Kälte nicht weiter fortschreitet, als bis zur Bildung des Platinchlorürs. Die Berechnung der Versuche geschieht nach der gewöhnlichen Formel

$$r = 40 (405 (t_c - t_a) + 438 (t_c - t_b)),$$

indem der Wasserwerth des Calorimeters, wie gewöhnlich, 8 Grm. beträgt. Die Versuche sind folgende:

 $(\text{PtCl}^6 \text{Na}_2 \text{Aq}, \text{Cu}^2 \text{Cl}^2)$

No.	T	t_a	t_b	t_c	r
902	18,5	18,595	18,580	19,070	16672°
903	18,5	18,370	18,480	18,910	16604

Der mittlere Werth ist 16640°. Die Reactionsformel ist

$$r = (\text{Cu}^2 \text{Cl}^2, \text{Cl}^2, \text{Aq}) - (\text{PtCl}^4 \text{Na}_2 \text{Aq}, \text{Cl}^2).$$

Da nun die erste Reaction nach meinen Untersuchungen über die Kupferverbindungen (dieses Journal [2] 12, 285 ff.)

$$2. 62710^\circ - 65750^\circ = 59670^\circ$$

beträgt, so wird

$$(\text{PtCl}^4 \text{Na}_2 \text{Aq}, \text{Cl}^2) = 43030^\circ,$$

d. h. wenn 1 Mol. Platinchlorürnatrium in wässriger Lösung durch Aufnahme von 1 Mol. gasförmigen Chlors in Platinchloridnatrium übergeführt wird, so ist die Wärmetönung 43030 Wärmeinheiten.

Dem oben sub 1 Entwickelten zufolge wird die Wärmetönung dieselbe, wenn 1 Mol. Chlor auf Lösungen von Platinchlorür in Chlorwasserstoff, Chlorkalium oder Chlornatrium reagirt; sie wird in allen Fällen der gefundenen, 48030°, gleich.

5. Platinchlorürchlorammonium. Zur Bestimmung der Lösungswärme dieses Salzes wurde $\frac{1}{20}$ Mol. oder 18,80 Grm. Salz in 600 Grm. Wasser gelöst und die Wärmetönung gemessen; das calorimetrische Gefäß entsprach 6 Gramm Wasser.

(PtCl⁴Am³, Aq)

No.	T	t ₁	t ₂	r
904	18,5	18,915	18,115	- 8484°

Die Lösungswärme dieses Salzes beträgt demnach - 8480°. Ich versuchte die Lösung dieses Salzes durch Behandlung der Lösung mit 2 Mol. Ammoniak in die Verbindung PtCl₄.2NH₃ überzuführen, aber die Körper wirken nicht schnell genug auf einander in kalter verdünnter Lösung. Eben so wenig trat eine Reaction ein, als Kaliumplatinchlorür mit Ammoniak in der Kälte behandelt wurde; erst beim Erhitzen bildeten sich die bekannten Chlorverbindungen der Platinbasen.

6. Platinbromidbromnatrium. Die zweckmässige Darstellung dieses Salzes habe ich in der oitirten Mittheilung beschrieben; es enthält bekanntlich wie die entsprechende Chlorverbindung 6 Mol. Wasser, welche beim Erhitzen leicht verflüchtigt werden. Ich habe die Lösungswärme sowohl des wasserhaltigen, als des wasserfreien Salzes bestimmt. In beiden Fällen wurde $\frac{1}{24}$ Mol. des Salzes gelöst; die Wassermenge war für das wasserfreie Salz 450 Grm. und für das wasserhaltige 445,5 Grm., denn das letztere enthält selbst 4,5 Grm. Wasser in dem benutzten Gewicht des Salzes. Das calorimetrische Gefäß entspricht hier 5 Grm. Wasser.

No.	Salz.	T	t ₁	t ₂	r
905	PtBr ₆ Na ₂ · 6 H ₂ O	18,6	18,870	18,090	- 8518°
906		18,7	19,370	18,585	- 8573
907	Pt Br ₆ Na ₂	19,0	18,710	19,625	+ 9991

Die Lösungswärme des wasserfreien Salzes ist demnach 9990°, diejenige des wasserhaltigen — 8550°; die Differenz dieser beiden Zahlen giebt die Wärmetönung bei der Aufnahme von 6 Mol. Wasser, d. h.

$$(\text{PtBr}_6\text{Na}_2, \text{Aq}) = + 9990^\circ$$

$$(\text{PtBr}_6\text{Na}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}, \text{Aq}) = - 8550$$

$$(\text{PtBr}_6\text{Na}_2, 6 \text{H}_2\text{O}) = + 18540.$$

7. Platinbromidbromkalium. Die Lösungswärme dieses Salzes wurde direct bestimmt, indem fein geriebenes Salz, 15—20 Grm., in 600 Grm. suspendirt wurde, und die Quantität des gelösten Salzes durch Verdampfung der Flüssigkeit und Wägen des in derselben gelöst gewesenen Salzes. Die Quantität derselben betrug in den beiden Versuchen 12,20 und 13,01 Grm., sie ist in der Tafel mit n bezeichnet. Da die Wassermenge 600 Grm. betrug, so ist demnach das Kaliumplatinbromid ziemlich leicht löslich, indem bei der Temperatur des Versuches (19,6°) nur etwa 45 Theile Wasser einen Theil Salz lösen. Der calorimetrische Werth des Gefässes war 6 Grm.



No.	n	T	t ₁	t ₂	r
908	12,20 Grm.	19,8	20,000	19,680	- 12017°
909	13,01 „	19,8	19,880	19,525	- 12500

Die Lösungswärme ist demnach — 12260°, etwas geringer als diejenige der entsprechenden Chlorverbindung.

Ebenso, wie ich das Natrium- und Kaliumplatinchlorid mittelst Kupferchlorür reducirt habe, wollte ich auch die entsprechende Bromverbindung durch Kupferbromür reduciren, um die Differenz der Bildungswärme des Bromids

und des Bromürs des Platins zu messen; aber wider Erwarten wirkte das Kupferbromür nicht auf das Natrium- oder Kaliumplatinbromid ein, selbst nicht in der Siedhitze, während die entsprechende Reaction der Chlorverbindungen äusserst leicht stattfindet. Es war demnach nothwendig, einen anderen Weg einzuschlagen, und ich wählte theils das Kaliumplatinbromür, mittelst Brom in Kaliumplatinbromid überzuführen, theils diese beiden Salze durch Kobalt zu zersetzen, wodurch zugleich eine Controle für die Genauigkeit der Resultate erreicht wurde.

8. Platinbromürbromkalium. Dieses Salz, dessen Darstellung ich in der citirten Mittheilung beschrieben habe, ist sehr leicht in Wasser löslich. Zur Bestimmung der Lösungswärme desselben wurde in dem ersten Versuche $\frac{1}{10}$ Mol. oder 29,8 Grm. und im zweiten Versuche $\frac{1}{15}$ Mol. oder 39,74 Grm. des Salzes in bezugsweise 720 und 900 Grm. Wasser gelöst. In der Tafel bezeichnet a + p den Wasserwerth des Calorimeters.

(Pt Br⁴ K², Aq)

No.	n	a+p	T	t ₁	t ₂	r
910	$\frac{1}{10}$ Mol.	727	18,4	19,200	18,470	- 10614°
911	$\frac{1}{15}$ "	908	19,0	19,712	18,930	- 10651

Der mittlere Werth der beiden Versuche ist

(Pt Br⁴ K², Aq) = - 10630°.

Eine Lösung dieses Salzes wurde nun mit Brom versetzt. In dem ersten Versuche war die Lösung so verdünnt, dass sich kein Niederschlag bildete; im zweiten Versuche war die Concentration grösser, es bildete sich ein Niederschlag von Pt Br₂ K₂, dessen Grösse (12,10 Grm.) durch Wägung bestimmt wurde. In dem dritten Versuche war die Concentration dieselbe, wie im ersten Versuche; da aber die Flüssigkeit für jedes Mol. des Salzes 4 Mol. KCl enthielt, trennte sich auch hier etwas Salz (4,40 Grm.) aus der Lösung.

446 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

In der folgenden Tafel ist die Quantität des benutzten $\text{Pt Br}_4 \text{K}_2$, in Molekülen ausgedrückt, durch n bezeichnet, das benutzte Gewicht Brom in Grammen mit b , der Wasserwerth des gefüllten Calorimeters mit $a + p$, und die totale Wärmetönung des Versuches, auf 1 Mol. $\text{Pt Br}_4 \text{K}_2$ berechnet, mit r' bezeichnet.

($\text{Pt Br}_4 \text{K}_2 \text{Aq. Br}_2$)

No.	n	b	$a+p$	T	t_1	t_2	r'
912	$\frac{1}{60}$ Mol.	4 Grm.	456	18,1	17,145	18,080	25578°
913	$\frac{1}{20}$ „	12 „	727	19,5	18,400	20,460	29952
914	$\frac{1}{60}$ „	5 „	456	19,6	18,812	19,740	30302

No.	Gelöstes Brom.	Ausgeschied. Salz.
912	1,33 Grm.	0,00 Grm.
913	4,00 „	12,10 „
914	2,33 „	4,40 „

Da ein Ueberschuss von Brom benutzt wurde, so blieb ein Theil desselben als freies Brom in der Flüssigkeit gelöst; da 1 Mol. Brom beim Lösen in Wasser 1080° entwickelt, so ist hierfür eine Berichtigung nöthig. Ferner ist die Lösungswärme des $\text{Pt Br}_4 \text{K}_2$ nach den sub 7 beschriebenen Versuchen — 12260° ; auch für die Quantität des ausgeschiedenen Salzes ist demnach eine Berichtigung nöthig. Die Berichtigungen, auf's Molekül berechnet, indem 756 das Molekulargewicht des $\text{Pt Br}_4 \text{K}_2$ ist, werden:

No.	Für gelöstes Brom.	Für ausgeschiedenes Salz.
912	$\frac{1,33 \cdot 60 \cdot 1080}{180} = 540$	—
913	$\frac{4,00 \cdot 20 \cdot 1080}{180} = 540$	$\frac{12,10 \cdot 20 \cdot 12260}{756} = 3925^\circ$
914	$\frac{2,33 \cdot 20 \cdot 1080}{180} = 950$	$\frac{4,40 \cdot 60 \cdot 12260}{756} = 4281$

Wenn diese Werthe von r' abgezogen werden, so wird das Resultat der drei Versuche:

No. 912. $r = 25088^\circ$

„ 913. $r = 25487$

„ 914. $r = 25581$

Der mittlere Werth ist demnach:

$(Pt Br^2 K^2 Aq. Br^2) = 25850^\circ$,

d. h. wenn eine wässrige Lösung von Kaliumplatinbromür durch 1 Mol. Brom in Kaliumplatinbromidlösung übergeführt wird, so beträgt die Wärmetönung 25850° . Für die analoge Reaction von 1 Mol. Chlor auf die entsprechende Chlorverbindung fanden wir oben 43030° .

9. Reduction der Platinverbindungen mittelst Kobalt. Obgleich die Mehrzahl der Metalle das Platin aus seinen Verbindungen reducirt und es metallisch niederschlägt, sind die meisten dieser Prozesse nicht für calorimetrische Zwecke geeignet, theils weil sie entweder zu langsam fortschreiten oder erhöhte Temperatur beanspruchen, theils weil gleichzeitig Wasserstoffentwicklung stattfindet. Meine Untersuchungen über das Kobalt (dieses Journal 14, 413 ff.) liessen vermuthen, dass dieses Metall sich für die Reduction des Platins eignen würde; denn erstens ist die Wärmetönung bei der Zersetzung der Chlorwasserstoffsäure durch Kobalt nur gering, so dass eine Zersetzung einer stark verdünnten Chlorwasserstoffsäure durch Kobalt kaum zu beobachten ist, und zweitens kann man das Kobalt durch Reduction seines Oxyds mittelst Wasserstoff leicht in einem für den calorimetrischen Versuch sehr geeigneten pulverförmigen Zustande darstellen.

Man darf aber nicht das pulverförmige metallische Kobalt unmittelbar auf die Lösung des Platinsalzes einwirken lassen, sondern es vorher mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure (etwa 1 Mol. HCl für 2000 Mol. H_2O) behandeln. Die Mehrzahl der Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass der Calorimeter mit Wasser beschickt wurde, dem einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt waren.

Wenn nun das Kobaltpulver hinzugesetzt wurde, beobachtete man gleich eine kleine Temperaturerhöhung, welche aber nach Verlauf von einigen Minuten fast beendet war, so dass nur eine constante Steigung von 0,001 bis 0,002 Graden in der Minute stattfand. Alsdann wurde das Platinsalz hinzugesetzt; es löste sich in Wasser und wurde schnell durch Kobalt reducirt. Man notirte die Temperaturerhöhung von Minute zu Minute und berechnete wie gewöhnlich die wahre Temperaturerhöhung. In einigen Versuchen, bei welchen ich eine schon dargestellte Lösung des Platinsalzes zu benutzen wünschte, wurde der Calorimeter gleich anfangs mit dieser beschickt und alsdann mittelst schwacher Chlorwasserstoffsäure befeuchtetes Kobaltpulver hinzugesetzt. Der schnellen Reduction halber wurde stets etwa das Dreifache des für die Reduction nöthigen Gewichts von Kobalt benutzt. Das Platin wird durch diesen Process als graues grobes Pulver mit schwach metallischem Glanz niedergeschlagen, nicht als Platinschwarz.

In der folgenden Tafel bezeichnet n die Quantität des benutzten Salzes, in Molekülen ausgedrückt. Der Wasserwerth des gefüllten Calorimeters ist in allen Versuchen 456 Grm.

No.	Salz.	n	T	t_1	t_2	r'	r
915	Pt Cl ₂ Na ₂ · 6 H ₂ O	1/60	18,1	16,540	20,000	94670°	105800°
916			18,1	16,875	19,815	94120	104750
917	Pt Cl ₂ K ₂	1/30	17,0	15,975	18,955	40768	52986
918	Pt Br ₂ K ₂	1/60	19,6	18,220	21,032	76928	89198
919	Pt Br ₂ Na ₂ Aq	1/60	17,8	15,405	18,930	89238	89238
920	Pt Br ₂ K ₂ Aq	1/60	18,0	15,600	18,618	41286	41286
921			18,1	17,767	19,256	40740	40740

Die in der Rubrik r' enthaltenen Werthe sind die directen Resultate der Versuche. Da nun die Versuche No. 915—918 mit krystallisirten Salzen, während die Versuche No. 919—921 mit Salzlösungen ausgeführt sind, so wird

es nothwendig, um sie mit einander vergleichen zu können, von den Werthen r' der Versuche No. 915—918 die Lösungswärme der fraglichen Salze abzuziehen. Nach den oben mitgetheilten Versuchen ist die Lösungswärme des wasserhaltigen Natriumplatinchlorids — 10630°, diejenige des Kaliumplatinchlorürs — 12220° und diejenige des Kaliumplatinbromids — 12260°; nach Abzug dieser Werthe von r' erhält man die in der Rubrik r enthaltenen Werthe, welche demnach alle für Lösungen der Salze gelten.

Da nun die Wärmetönung bei der Bildung von CoCl_2 in wässriger Lösung nach meinen Versuchen No. 855 ff. (dieses Journal 14, 415) 94820° beträgt, so erhalten wir für die Bildung von CoBr_2 in wässriger Lösung 72940°. Es ist ferner nach

No. 915—916	$r = 2(\text{Co}, \text{Cl}^2, \text{Aq}) - (\text{Pt}, \text{Cl}^2, 2\text{KClAq}) = 105020^\circ$
„ 917	$r = (\text{Co}, \text{Cl}^2, \text{Aq}) - (\text{Pt}, \text{Cl}^2, 2\text{KClAq}) = 52990$
„ 918—919	$r = 2(\text{Co}, \text{Br}^2, \text{Aq}) - (\text{Pt}, \text{Br}^2, 2\text{KClAq}) = 88720$
„ 920—921	$r = (\text{Co}, \text{Br}^2, \text{Aq}) - (\text{Pt}, \text{Br}^2, 2\text{KClAq}) = 41100$

Wird nun in diesen Gleichungen

$$(\text{Co}, \text{Cl}^2, \text{Aq}) = 94820^\circ$$

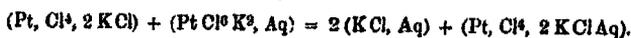
$$(\text{Co}, \text{Br}^2, \text{Aq}) = 72940$$

gesetzt, dann wird die Bildungswärme der Chlor- und Bromverbindungen des Platins in wässriger Lösung:

	Directe Bestimmung.
$(\text{Pt}, \text{Cl}^2, 2\text{KClAq}) = 84620^\circ$	} Differenz 42790°. No. 902 ff. 43030°.
$(\text{Pt}, \text{Cl}^2, 2\text{KClAq}) = 41830$	
$(\text{Pt}, \text{Br}^2, 2\text{KBrAq}) = 57160$	} Differenz 25920°. No. 912 ff. 23950°.
$(\text{Pt}, \text{Br}^2, 2\text{KBrAq}) = 31840$	

Schon oben hatten wir die Differenz der Bildungswärme der beiden Chlorverbindungen durch Reduction des Natriumplatinchlorids mittelst Kupferchlorür gemessen und den Werth 43030° gefunden. Die jetzt gefundene totale Bildungswärme der beiden Chlorverbindungen gab die Differenz 42790°, welche Uebereinstimmung eine Garantie für die jetzt gefundenen Werthe ist. Dasselbe ist der Fall mit den Bromverbindungen, wo die Uebereinstimmung noch grösser ist.

10. Die Bildungswärme der krystallisirten Verbindungen lässt sich nun leicht aus den gefundenen Werthen berechnen. Ein Beispiel wird hinreichend sein. Die Bildung einer Lösung von Kaliumplatinchlorid aus Platin, Chlor und Chlorkalium kann in zweierlei Art durchgeführt werden, entweder, indem die drei Körper sich direct verbinden und die entstandene Verbindung dann in Wasser gelöst wird, oder indem man erst das Chlorkalium in Wasser löst und dann Platin und Chlor darin auflöst; die Wärmetönung ist in beiden Fällen gleich gross. In Formeln ist dieses folgendermaassen auszudrücken:



Das erste Glied ist diejenige Reaction, dessen Wärmetönung gesucht wird; das letzte Glied ist die Wärmetönung, deren Grösse wir oben gemessen haben, und die beiden übrigen Glieder enthalten die bekannte Lösungswärme der beiden Salze. Für die Berechnung der Bildungswärme der verschiedenen Salze ist nur zu erinnern, dass die Lösungswärme des Chlorkaliums, des Chlornatriums, des Chlorammoniums und des Bromkaliums für 2 Moleküle — 8880°, — 2360°, — 7760° und — 10160° beträgt. Aus unserem Beispiele folgt nun, indem die Lösungswärme des Kaliumplatinchlorids nach den oben mitgetheilten Versuchen — 13760° ist, dass die Bildungswärme des krystallisirten Kaliumplatinchlorids



sein wird. In derselben Weise wird nun die Bildungswärme für die übrigen Verbindungen gefunden; ich habe die Werthe in den am Ende dieses Abschnitts folgenden Tafeln zusammengestellt.

11. Die Affinität des Platins zum Sauerstoff. Da die Platinsalze nicht durch verdünntes Natronhydrat in der Kälte zersetzt werden, lässt sich die Affinität des Platins zum Sauerstoff nicht in der Art messen. Es bleibt alsdann nur der Ausweg, die Oxyde darzustellen und sie zu Metall zu reduciren. Die Schwierigkeit, ein reines Platinoxidhydrat darzustellen, ist aber auch hier ein Hin-

derniss. Nach meiner in diesem Journal (15, 298) gemachten Mittheilung lässt sich aber leicht ein reines Platinoxydulhydrat darstellen, und da dieses in der Kälte leicht von verdünnter Ameisensäure reducirt wird, könnte man eine Bestimmung der Bildungswärme des Platinoxyduls erhalten. Leider herrscht aber noch einige Unsicherheit bezüglich der Bildungswärme der Ameisensäure, so dass ich vorläufig auf eine genaue Angabe der Affinität des Platins für Sauerstoff verzichten muss. Annähernd wird nach meinen Messungen die Wärmetönung bei der Bildung des Platinoxyduls 15000° entsprechen.

Aus der oben gefundenen Bildungswärme der Platinsalze lässt sich aber die Wärmetönung anderer Reactionen berechnen, welche einen Begriff von der Affinität des Platins zum Sauerstoff geben können. Es ist nämlich

$2(\text{H, Cl, Aq}) + (\text{Pt, O, 4 HClAq}) = (\text{Pt, Cl}^2, 2 \text{HClAq}) + (\text{H}^2, \text{O}),$
und man kann demnach aus den in Paragraph 9 gefundenen Werthen folgende berechnen:

$$(\text{Pt, O, 4 HClAq}) = 31550^\circ$$

$$(\text{Pt, O}^2, 6 \text{HClAq}) = 64060.$$

Da diese Werthe die Summe der Wärmetönung bei der Bildung des Platinoxyduls und derjenigen, welche die Lösung des gebildeten Oxyds in Chlorwasserstoffsäure begleitet, ausdrückt, ergiebt es sich, dass die Affinität jedenfalls ziemlich gering ist, indem die Reaction der Chlorwasserstoffsäure auf die Oxyde des Platins von einer ziemlich starken Wärmeentwicklung begleitet sein wird, wie wir es auch unten beim Palladium bestätigt finden.

Aus den für die Bromverbindungen des Platins gefundenen Werthen lassen sich ebenfalls folgende ableiten:

$$(\text{Pt, O, 4 HBrAq}) = 43440^\circ$$

$$(\text{Pt, O}^2, 6 \text{HBrAq}) = 80360.$$

Eine Vergleichung dieser Werthe mit obigen zeigt, dass die Bromwasserstoffsäure eine grössere Wärmetönung als die Chlorwasserstoffsäure bei der Reaction auf die Platinoxide hervorbringt, und zwar mit dem Platinoxydul 11890° und auf dem Oxyd 10300° mehr als die Chlorwasserstoffsäure. Es ist

452 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

dieses dasselbe Phänomen, das ich schon früher beim Quecksilber und beim Gold besprochen habe, und welches wir beim Palladium wiederfinden.

Eben in dieser höheren Wärmetönung der Bromwasserstoffsäure als in derjenigen der Chlorwasserstoffsäure haben wir die Ursache, weshalb Bromwasserstoff (und Jodwasserstoff) die Chlorverbindungen des Platins zersetzen, und dass diese Methode der Darstellung der Bromverbindungen die geeignetste ist, habe ich in meiner citirten Mittheilung besprochen.

Man wird sich erinnern, wie ich oben entwickelt habe, dass die Wärmetönung gleich gross ist für $(Pt, Cl^4, 2HClAq)$ und für $(Pt, Cl^1, 2KClAq)$, für $(Pt, Br^4, 2HBrAq)$ und für $(Pt, Br^1, 2KBrAq)$ u. s. w., weshalb auch die Wärmetönung bei der Zersetzung z. B. des Natriumplatinchlorids mittelst Bromnatrium in verdünnten Lösungen den obigen Werth 16300° erreicht.

Zusammenstellung der Resultate.

12. In den folgenden Tafeln stelle ich die aus der Untersuchung über die Platinverbindungen erhaltenen Werthe zusammen. Am Schlusse dieser Abhandlung werde ich diese gemeinschaftlich mit den für die Palladiumverbindungen erreichten Werthen näher besprechen.

a. Bildungswärme der Haloiddoppelsalze des Platins.

Reaction.	Wärmetönung.	Erklärungen.
$(Pt, Cl^4, 2KCl)$	89500°	Dem Chlorid und Bromid entsprechende wasserfreie Salze.
$(Pt, Br^4, 2KBr)$	59260	
$(Pt, Cl^1, 2NaCl)$	73720	
$(Pt, Br^1, 2NaBr)$	46790	
$(Pt, Cl^1, 2NaCl, 6H^2O)$	92890	Wasserhaltiges Natriumplatinchlorid und -Platinbromid.
$(Pt, Br^1, 2NaBr, 6H^2O)$	65830	
$(Pt, Cl^3, 2KCl)$	45170	Dem Chlorür u. Bromür entsprechende Salze.
$(Pt, Cl^3, 2AmCl)$	42550	
$(Pt, Br^3, 2KBr)$	32310	

b. Lösungswärme der Haloiddoppelsalze.

Salz.	Wärmetönung.	Erklärungen.
PtCl ⁶ K ²	-13760°	Aus diesen Zahlen folgt die Wärmetönung bei der Aufnahme der 6 Mol. Krystallisationswasser (PtCl ⁶ Na ² , 6H ² O) = 19170 (PtBr ⁶ Na ² , 6H ² O) = 18540
PtBr ⁶ K ²	-12200	
PtCl ⁶ Na ²	+ 8540	
PtBr ⁶ Na ²	+ 9990	
PtCl ⁶ Na ² . 6H ² O	-10630	
PtBr ⁶ Na ² . 6H ² O	- 8550	
PtCl ⁴ K ²	-12220	
PtCl ⁴ Am ²	- 8480	
PtBr ⁴ K ²	-10630	

c. Reactionen auf nassem Wege.

Reaction.	Wärmetönung.	Erklärungen.
(Pt, Cl ⁴ , 2 RClAq)	84620°	Für 2R kann in diesen Reactionen H ² , K ² , Na ² , Am ² oder ein Atom der Metalle der alkalischen Erden oder der Magnesiummetalle eingehen, ohne Aenderung der Wärmetönung.
(Pt, Br ⁴ , 2 RBrAq)	57160	
(Pt, Cl ² , 2 RClAq)	41830	
(Pt, Br ² , 2 RBrAq)	31840	
(Pt, O ² , 6 HClAq)	64060	Auch in diesen Reactionen kann ohne Aenderung der Wärmetönung 1 Mol. Wasserstoff durch 2Aequivalente der genannten Metalle vertreten sein.
(Pt, O ² , 6 HBrAq)	80860	
(Pt, O, 4 HClAq)	31550	
(Pt, O, 4 HBrAq)	43440	

Sämmtliche Werthe sind für Pt = 198 und für mittlere Temperatur etwa 18° gültig. Aus den in der ersten Tafel gefundenen Werthen der Bildungswärme der Haloiddoppelsalze des Platins kann man durch Addition der

454 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

Bildungswärme des Chlorkaliums, Chlornatriums, Chlorammoniums und Bromkaliums, welche nach meinen Untersuchungen (dieses Journal 11, 293 ff.) bekannt sind, auch die Wärmetönung der Bildung der Platinsalze aus sämtlichen Elementen berechnen; für die resultirenden Werthe wird man aber nur selten Anwendung finden.

B. Palladium.

Das Palladium bildet bekanntlich zwei den Platinverbindungen entsprechende Reihen von Verbindungen; aber beim Palladium ist es die niedere Verbindungsstufe, welche die grösste Stabilität zeigt, während beim Platin das Umgekehrte der Fall ist. Auch unterscheidet sich das Palladium vom Platin dadurch, dass die Oxyde schon aus verdünnter Lösung der Chlormetalle und zwar bei gewöhnlicher Temperatur mittelst Natronlösung ausgeschieden werden, während beim Platin das Oxydul nur in der Siedhitze, dagegen das Oxyd weder aus kalter, noch warmer Lösung durch verdünnte Natronlauge niedergeschlagen wird.

Meine Untersuchungen über das Palladium umfassen das Chlorür, das Jodür, das Oxydul- und Oxydhydrat, ferner das Kaliumpalladiumchlorür und das Kaliumpalladiumchlorid.

1. Chlorkalium-Palladiumchlorür.

Die Bildungswärme dieses Salzes wurde durch zwei verschiedene Prozesse gemessen. Erstens wurde eine Lösung des Salzes mittelst metallischem Kobalt reducirt, zweitens durch Kupferchlorür. Ich erhielt in der Art eine Controle für die Genauigkeit des Resultats.

Die Reduction des Kaliumpalladiumchlorürs mittelst Kobalt gab folgende Resultate, indem a das Gewicht des Wassers bezeichnet, b die Quantität des gelösten Salzes, in Molekülen ausgedrückt, und r die Wärmetönung, auf 1 Mol. des Salzes berechnet.

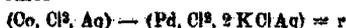


No.	a	b	T	t ₁	t ₂	r
922	409,7	0,06	17,4	17,010	23,860	47117°
923	441,2	0,03	17,0	16,370	19,535	47180
924	441,2	0,03	17,8	15,100	18,300	47700

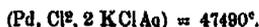
Das Resultat wird nach der Formel

$$r = \frac{a + b}{b} (t_2 - t_1)$$

berechnet. Der Mittelwerth ist 47330°. Da die Reaction durch die Formel



ausgedrückt ist, und da das erste Glied nach den schon oben citirten Versuchen 94820° beträgt, so wird



In der zweiten Versuchsreihe wurde dasselbe Salz mittelst Kupferchlorür reducirt. Der Versuch wurde nach der Mischungsmethode ausgeführt; der untere Behälter enthielt 450 Grm. Wasser mit etwa 10 Grm. suspendirten Kupferchlorürs, der obere Behälter dagegen 0,03 Mol. Kaliumpalladiumchlorür, gelöst in 432 Grm. Wasser. In der zur Berechnung der Versuche dienenden Formel

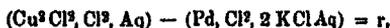
$$r = \left[a (t_c - t_a) + (b + s) (t_c - t_b) \right] \frac{1}{0,03}$$

ist demnach a gleich 432 und b gleich 450 Grm. Die Reaction verläuft sehr glatt.



No.	T	t _a	t _b	t _c	r
925	19,5	19,100	16,480	17,620	11687°
926	19,5	19,125	19,060	19,460	10967

Der Mittelwerth ist 11320°. Nun ist die Reaction



und da das erste Glied nach Abhandl. XX, A dem Werth 59670° entspricht, so wird

456 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

$$(\text{Pd, Cl}^2, 2 \text{KClAq}) = 48350^\circ.$$

Nehmen wir nun den Metallwerth der nach beiden Methoden gewonnenen Zahlen, so wird

$$(\text{Pd, Cl}^2, 2 \text{KClAq}) = 47920^\circ.$$

Die Lösungswärme des Kaliumpalladiumchlorürs wurde durch folgende zwei Versuche gemessen. In jedem Versuche wurde $\frac{1}{20}$ Mol. oder 16,80 Grm. des Salzes in 720 Grm. Wasser gelöst. Die Formel für die Berechnung wird

$$r = 20(t_2 - t_1) 727^\circ,$$

indem das calorimetrische Gefäss 7 Grm. Wasser entspricht.



No.	T	t ₁	t ₂	r
927	19,1	19,855	18,720	— 13594°
928	19,1	19,875	18,485	— 13668

Der Mittelwerth wird

$$(\text{Pd Cl}^4 \text{K}^2, \text{Aq}) = - 13630^\circ.$$

Wird dieser Werth mit dem oben gefundenen combinirt, so erhalten wir die Bildungswärme des wasserfreien Kaliumpalladiumchlorürs. Es ist nämlich

$$(\text{Pd, Cl}^2, 2 \text{KCl}) + (\text{Pd Cl}^4 \text{K}^2, \text{Aq}) = 2 (\text{KCl, Aq}) + (\text{Pd, Cl}^2, 2 \text{KClAq}).$$

Da nun die Lösungswärme für 2 Mol. Chlorkalium — 8880° beträgt, so wird

$$(\text{Pd, Cl}^2, 2 \text{KCl}) = 52670^\circ,$$

d. h. wenn krystallisirtes Kaliumpalladiumchlorür aus Palladium, Chlor und krystallisirtem Chlorkalium gebildet wird, so beträgt die Wärmetönung 52670° für jedes Molekül.

2. Palladiumjodür.

Palladiumjodür wurde durch Fällung von Kaliumpalladiumchlorür mittelst Jodkalium gebildet und die Wärmetönung gemessen. Der Versuch wurde nach der Mischungsmethode durchgeführt; das Palladiumsalz war

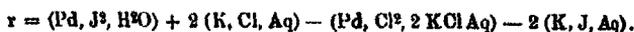
im oberen Behälter, sein Gewicht in Molekülen war n , das Gewicht des Wassers a ; die Jodkaliumlösung war im unteren Behälter, ihre Wassermenge betrug b und sie enthielt $2n$ Mol. Jodkalium. Die Berechnung geschieht alsdann nach der Formel

$$r = \frac{1}{n} [a (t_c - t_a) + (b + 8) (t_c - t_b)].$$

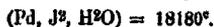
(PdCl₂K₂Aq, 2 KJ Aq)

No.	a	b	n	t _a	t _b	t _c	r
929	450	450	0,04	20,040	19,990	20,970	22366°
990	288	500	0,02	19,190	18,680	19,440	22900

Das Resultat beider Versuche, von welchen der erste mit doppelt so viel Salz als der letzte ausgeführt ist, wird 22560°. Die Reaction ist durch folgende Formel ausgedrückt:



Da nun die Differenz der Bildungswärme von Chlorkalium und Jodkalium in wässriger Lösung für 2 Moleküle 52800° beträgt (Abhandl. XVI, A, c), so wird die Bildungswärme des Palladiumjodürhydrats



3. Kaliumpalladiumchlorid.

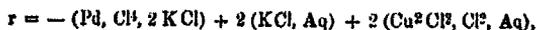
Da dieses Salz beim Auflösen in Wasser eine theilweise Zersetzung erleidet, so habe ich alle Messungen direct mit dem krystallisirten Salze angestellt. Die Bildungswärme dieses Salzes habe ich in zweierlei Weise bestimmt, erstens durch Reduction des Salzes durch Kupferchlorür, wodurch es zu Metall reducirt wird, und zweitens durch Reduction mittelst Jodkalium, wobei Palladiumjodür entsteht.

In der ersten Versuchsreihe wurden für jeden Versuch 800 Grm. Wasser, $\frac{1}{60}$ Mol. K₂PdCl₆ oder 7,99 Grm. und 15—20 Grm. Kupferchlorür angewendet. Das Resultat war folgendes:

(Pd Cl² K², 2 Cu² Cl², Aq)

No.	T	t ₁	t ₂	r
931	19,1	18,010	18,790	81510°
932	19,1	17,895	18,680	31715

Der Mittelwerth der beiden Versuche ist 81610. Die Reaction ist durch folgende Formel auszudrücken:



aus welcher, unter Benutzung der jetzt bekannten Werthe für die beiden letzten Glieder (siehe oben), der gesuchte Werth

$$(\text{Pd, Cl}^2, 2 \text{ KCl}) = 78856°,$$

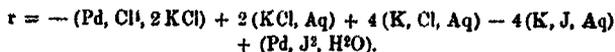
d. h. die Bildungswärme des krystallisirten Kaliumpalladiumchlorids, gefunden wird.

In der zweiten Versuchsreihe wurde in jedem Versuche $\frac{1}{50}$ Mol. PdCl₂K₂ durch eine Lösung von $\frac{1}{50}$ Mol. Jodkalium in 600 Grm. Wasser zersetzt. Das Resultat war folgendes:

(Pd Cl² K², 4 KJ Aq)

No.	T	t ₁	t ₂	r
933	17,8	17,140	18,280	34540°
934	18,6	18,515	19,660	34095

Der Mittelwerth der beiden Versuche ist 34620°. Die Reaction ist die folgende:



Da wir oben als Bildungswärme des Palladiumjodürs 18180° fanden und die Werthe der übrigen Reactionen bekannt sind, so erhalten wir

$$(\text{Pd, Cl}^2, 2 \text{ KCl}) = 79280°,$$

welcher Werth nur etwa $\frac{1}{3}$ Procent von dem nach der ersten Methode bestimmten abweicht. Der Mittelwerth beider Bestimmungen wird:

$$(\text{Pd, Cl}^2, 2 \text{ KCl}) = 79060°.$$

4. Palladiumoxydul- und Palladiumoxydhydrat.

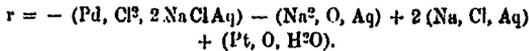
Sowohl Kaliumpalladiumchlorür als Kaliumpalladiumchlorid werden bei gewöhnlicher Temperatur von verdünnter Natronlösung zersetzt, indem das entsprechende Oxyd als Hydrat niedergeschlagen wird. Es wurde deshalb die Wärmetönung dieser Prozesse gemessen.

Das Oxydulhydrat wurde durch Vermischen einer Lösung von Natriumpalladiumchlorür mit einer äquivalenten Natronlösung niedergeschlagen. Die Versuche wurden demnach nach der Mischungsmethode ausgeführt; in der oben unter Palladiumjodür angegebenen Formel zur Berechnung derartiger Versuche ist a gleich 392 und b gleich 432,2 Grm. zu setzen, ferner $n = 0,0598$, indem in jedem Versuche 0,0598 Mol. des Palladiumsalzes benutzt wurden. Das Resultat war:

$$(Pd Cl^2 Na^2 Aq, 2 Na Aq)$$

No.	T	t _a	t _b	t _c	r
935	16,2	16,390	16,312	17,260	12400°
936	16,2	14,050	16,390	16,200	12602

Der mittlere Werth ist 12550°. Die Reactionsformel ist am bequemsten folgendermaassen zu schreiben:



Nach meinen Versuchen (Abhandl. XVI, A, b) ist

$$2 (Na, Cl, Aq) - (Na^2, O, Aq) = 37760°,$$

und es wird dann die Bildungswärme des Palladiumoxydulhydrats

$$(Pd, O, H^2O) = 22710°.$$

Wird ferner der oben gefundene Werth 12550° von der Neutralisationswärme zweier Moleküle Natronhydrat, d. h. von 27490°, subtrahirt, dann erhalten wir die Wärmetönung für die Lösung des Palladiumoxydulhydrats in Chlorwasserstoffsäure:

$$(Pd O^2 H^2, 4 H Cl Aq) = 14940°.$$

460 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

Die Versuche zur Bestimmung der Bildungswärme des Palladiumoxyhydrats wurden in der Art durchgeführt, dass fein geriebenes Kaliumpalladiumchlorid durch verdünnte Natronlösung zersetzt wurde. In jedem Versuche wurden 7,94 Grm. oder $\frac{1}{60}$ Mol. PdCl_2K_2 durch $\frac{4}{60}$ Mol. Natronlauge zersetzt, die 576 Grm. Wasser enthielt. Die Zersetzung verläuft schnell, und das Resultat wird nach der Formel:

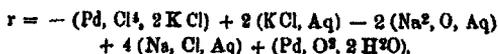
$$r = 50(576 + \theta)(t_2 - t_1)$$

berechnet, indem der calorimetrische Werth des Gefässes 6 Grm. betrug.

(PdCl_2K_2 , 4 NaAq)

No.	T	t_1	t_2	r
937	18,6	18,702	18,820	17980°
938	18,6	18,200	18,820	18040

Der mittlere Werth ist 18010°. Die Reactionsformel ist folgendermaassen zu schreiben:



und man findet dann mit Benutzung der bekannten Werthe:

$$(\text{Pd, O}^2, 2\text{H}^2\text{O}) = 30430°$$

als die Bildungswärme des Palladiumoxyhydrats.

Wird der in den Versuchen No. 937—938 gefundene Werth 18010° von der 4fachen Neutralisationswärme des Natronhydrats und der Chlorwasserstoffsäure, d. h. von 4. 13740°, abgezogen, so resultirt

$$(\text{PdO} \cdot \text{H}^2, 6\text{HClAq}) - (\text{PdCl}_2\text{K}_2, \text{Aq}) = 36970°,$$

d. h. die Differenz zwischen der Neutralisationswärme und der Lösungswärme. Genau lässt sich die Wärmetönung bei der Lösung von Palladiumoxyhydrat in Chlorwasserstoffsäure ohne Zersetzung nicht messen, weil stets eine kleine Zersetzung stattfindet. Bei einem Versuche fand ich 17970° als Resultat der Reaction; wäre diese Zahl richtig, dann würde die Lösungswärme des Kaliumpalla-

diumchlorids — 15000° und die Wärmetönung beim Lösen des Palladiumoxydhydrats in Chlorwasserstoffsäure 22000° sein; annähernd wird dieses wenigstens der Fall sein.

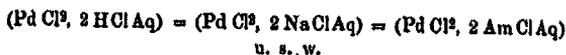
5. Palladiumchlorür.

Das Palladiumchlorür ist bekanntlich unlöslich in Wasser, löst sich aber in verdünnter Chlorwasserstoffsäure mit schwacher Wärmeentwicklung; ich habe dieselbe nicht genau gemessen, sie beträgt etwa 4000°. Die entstandene Lösung der Zusammensetzung $\text{Pd Cl}_2 + 2 \text{HCl}$ hat den Charakter einer zweibasischen Wasserstoffsäure, eben so wie die entsprechende $\text{Pt Cl}_4 \text{H}_2$, $\text{Pt Cl}_6 \text{H}_2$, $\text{Sn Cl}_6 \text{H}_2$ u. s. w. Wie für diese habe ich auch für die Palladiumchlorürchlorwasserstoffsäure die Neutralisationswärme gemessen, und zwar, wie gewöhnlich, nach der Mischungsmethode. Der obere Behälter enthielt 0,2192 Mol. Natronhydrat, gelöst in 392 Grm. Wasser, der untere 0,1096 Mol. $\text{Pd Cl}_4 \text{H}_2$, gelöst in 478 Grm. Wasser.

(Pd Cl⁴ H² Aq, 2 Na Aq)

No.	T	t _a	t _b	t _o	r
939	16,2	16,330	15,805	19,355	27250°

Die Neutralisationswärme dieser Säure ist demnach für 2 Mol. Natronhydrat 27250°, während sie für die Chlorwasserstoffsäure 27490° beträgt, d. h. sie ist für die beiden Säuren fast gleich gross. Ganz dasselbe Phänomen habe ich schon früher für die oben besprochenen Säuren nachgewiesen und auch dargelegt, dass diese Gleichheit auch diejenige der folgenden Prozesse:



bedingt, und es ist demnach auch



zu setzen.

6. Zusammenstellung der Resultate.

Für das Palladium haben wir nun folgende Zahlenwerthe erhalten, welche für Pd = 106 und für eine Temperatur von etwa 18° gelten.

Reaction.	Wärmetönung.	Erklärungen.
(Pd, Cl ¹ , 2 K Cl)	79060°	Bildungswärme der Doppeltchloride, des Jodürs und der Hydrate der Oxyde des Palladiums.
(Pd, Cl ² , 2 K Cl)	52670	
(Pd, J ² , H ² O)	18180	
(Pd, O ³ , 2 H ² O)	30430	
(Pd, O, H ² O)	22710	
(Pd Cl ¹ K ² , Aq)	—15000?	Lösungswärme der Doppeltchloride.
(Pd Cl ¹ K ² , Aq)	—13630	
(Pd, Cl ¹ , 2 HCl Aq)	72940?	Bildungswärme der Chlorpalladiumwasserstoffsäuren in wässriger Lösung.
(Pd, Cl ² , 2 HCl Aq)	47920	
(Pd, O ³ , 6 HCl Aq)	52380?	
(Pd, O, 4 HCl Aq)	37640	
(Pd O ¹ H ⁴ , 6 HCl Aq)	21950?	Wärmetönung beim Lösen der Hydrate in Chlorwasserstoffsäure.
(Pd O ² H ² , 4 HCl Aq)	14930	

Für das Palladiumchloridkalium konnte die Lösungswärme nicht mit grosser Genauigkeit bestimmt werden; deshalb habe ich den von diesem Werthe abgeleiteten Zahlen ein Fragezeichen hinzugefügt, um eine Unsicherheit anzudeuten.

C. Theoretische Resultate der Untersuchung über die Platin- und Palladiumverbindungen.

1. Die Haloidverbindungen des Platins und Palladiums, von welchen nur einige in isolirtem Zustande bekannt sind, bilden mit den Wasserstoffsäuren des Chlors, Broms und Jods Verbindungen, die in Wasser löslich sind und völlig den Charakter der zweibasischen

Wasserstoffsäuren besitzen. Ihre Eigenschaften sind derjenigen der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure ähnlich, sie bilden wie diese mit den Alkalien, alkalischen Erden und Basen der Magnesiareihe in Wasser lösliche, krystallinische, mit den Oxyden des Bleies, Quecksilbers und Silbers dagegen unlösliche oder schwer lösliche Salze.

Die Isomorphie mehrerer dieser Gruppen deutet auf eine ähnliche Constitution, wie z. B. die reguläre Form der wasserfreien Salze der Alkalimetalle, die hexagonale Form der 6 Mol. Wasser enthaltenden Chlorverbindungen der alkalischen Erden und der platinchloridwasserstoffsäuren Salze der Magnesiummetalle. Die Neutralisationswärme ist für dieselbe Basis gleich derjenigen der Chlorwasserstoffsäure, wie ich es schon vor mehr als 20 Jahren für die Platinchloridwasserstoffsäure nachgewiesen habe (Pogg. Ann. 139, 213).

Diese zwei Reihen von Säuren entsprechen den Formeln $PtCl^6H^2$ und $PtCl^4H^2$. Aehnliche Säuren bilden Zinn, Quecksilber und Gold, und wenn man die Fluorverbindungen mitnehmen wollte, würde das Silicium und mehrere andere Elemente sich dieser Gruppe anschliessen. Alle diese Säuren besitzen fast gleich grosse Neutralisationswärme und ist sie der Chlorwasserstoffsäure gleich.

Im wasserfreien Zustande sind diese Säuren nicht bekannt, dagegen sind mehrere derselben, wie $PtCl^6H^4 + 6H^2O$, $AuCl^4H + 3H^2O$, $AuBr^4H \cdot 5H^2O$ und $HgBr^3H + 4H^2O$, als wasserhaltige Säuren krystallinisch dargestellt. Sie zersetzen sich alle durch Erhitzen, und die normale Zersetzung gibt Wasser, Haloidwasserstoffsäure und eine Haloidverbindung des Metalls. Oft ist aber die zur Zersetzung nöthige Temperatur so hoch, dass die Haloidverbindungen des Metalls partiell zersetzt werden, wodurch die niederen Verbindungsstufen unter Entwicklung von Chlor, Brom oder Jod entstehen, wie es beim $PtCl^6H^2$, $PdCl^6H^2$ und $AuCl^4H$ der Fall ist.

Einige dieser Säuren werden durch Wasser zersetzt, andere besitzen aber eine grosse Stabilität. Die Zinnchloridwasserstoffsäure und ebenfalls ihre Salze werden

durch Wasser völlig zersetzt; es beruht dieses auf der grossen Affinität des Zinns für Sauerstoff (vergl. Abhandl. XXIII, dieses Journal 14, 429), und die wässrige Lösung enthält fast nur Zinnoxyhydrat und Chlorwasserstoffsäure (vergl. Abhandl. IV, Pogg. Ann. 139, 205). Bei der Quecksilberbromidwasserstoffsäure, $\text{HgBr}^3\text{H} + 4\text{H}^2\text{O}$, ist die Zersetzung anderer Art, indem sich 2 Moleküle in HgBr^2 und HgBr^4H^2 beim Lösen in Wasser zersetzen (Abhandl. XVII, dieses Journal 11, 262). Auch die Säure HgBr^4H^2 ist eine zweibasische Wasserstoffsäure, deren Neutralisationswärme der Brom- und Chlorwasserstoffsäure gleich ist und die wohl charakterisirte Salze, z. B. HgBr^4K^2 , bildet. Bei der eben besprochenen Säure, HgBr^4H^2 , bei den Säuren des Goldes und Platins, theilweise auch des Palladiums, ist die Stabilität der Säuren so gross, dass sie nicht vom Wasser zersetzt werden und als solche in der wässrigen Lösung existiren.

Die Existenz der Haloidwasserstoffsäuren des Quecksilbers, des Goldes und der Platinmetalle in wässriger Lösung lässt sich in mehreren Fällen direct nachweisen. Während eine verdünnte wässrige Lösung von Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure keine zu beachtende Wärmetönung hervorbringt, wenn sie mit einer ebenfalls verdünnten Lösung eines Chlor-, Brom- oder Jodmetalls aus der Reihe der Alkalien, alkalischen Erden oder der Magnesiabasen vermischt wird, tritt aber bei der Reaction dieser Säuren auf Lösungen der Chlor-, Brom- oder Jodmetalle, des Quecksilbers, des Goldes, des Platins oder des Palladiums eine oft ziemlich beträchtliche Wärmeentwicklung hervor. Nach meinen publicirten Versuchen geben 1 Mol. Au^3Cl^6 und 2 Mol. HCl in wässriger Lösung 9060°, Goldbromid und Bromwasserstoffsäure 15400°, Quecksilberchlorid und Chlorwasserstoffsäure 1920°. Ferner löst sich krystallisirtes Quecksilberbromid in Bromwasserstoffsäure mit Entwicklung von 1640°, Quecksilberjodid in Jodwasserstoffsäure mit 3450°. Um diese letzteren mit den erst besprochenen vergleichen zu können, müsste die latente Lösungswärme des Quecksilberbromids und -Jodids

Brom- und Jodwasserstoffsäure beruht die Zersetzung der Chlorverbindungen des Platins, Palladiums, Gold und Quecksilbers in wässriger Lösung mittelst Brom- und Jodwasserstoffsäure oder Bromkalium und Jodkalium; eine Zersetzung, die praktische Bedeutung für die Darstellung mehrerer dieser Verbindungen hat, wie ich es in einer besonderen Mittheilung besprochen habe.

Bei gewöhnlicher Temperatur reagirt die Bromverbindung nicht immer auf die entsprechende Chlorverbindung; z. B. kann eine verdünnte Lösung von Natriumplatinchlorid mit einer Lösung von 6 Mol. Natriumbromid versetzt werden, ohne dass irgend eine Reaction eintritt. Ebenfalls kann eine Lösung von Natriumplatinbromid mit 6 Mol. Natriumchloridlösung versetzt werden; in beiden Fällen zeigt der Calorimeter durchaus keine Wärmetönung. Man hat demnach bei derselben Temperatur zwei ganz dieselben Bestandtheile enthaltende Lösungen, die eine die Bestandtheile als Natriumplatinchlorid und Natriumbromid, die andere als Natriumplatinbromid und Natriumchlorid enthaltend; aber bei der Erwärmung ändert die erste sich vollständig in die letztere um.

Die Reaction von Natronhydrat auf die sauren Haloidverbindungen dieser Metalle ist ebenfalls von derjenigen verschieden, welche bei anderen Chlormetallen beobachtet wird. So wird weder Goldchlorid, noch Platinchlorid oder Platinchlorür in wässriger Lösung von einer äquivalenten Menge Natronhydrat bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Es bilden sich die Natronsalze der Metallhaloidsäuren, und der Rest des Natronhydrats bleibt ungebunden. Erst beim Erwärmen zur Siedhitze tritt beim Goldchlorid und Platinchlorür die Zersetzung ein, es schlägt sich das Oxyd nieder und die Lösung wird völlig neutral. Beim Platinchlorid dagegen beobachtet man selbst in der Siedhitze kaum eine Zersetzung. Es zeigt dieses ebenfalls, dass die besprochenen Verbindungen nicht in der Art der Salze aufgefasst werden dürfen.

Beim Palladium und dem Quecksilber, deren Affinität zum Sauerstoff grösser ist, als diejenige des Goldes und

des Platins, tritt die Fällung schon bei gewöhnlicher Temperatur, obgleich etwas verzögert, ein. Interessant ist das Verhalten beim Quecksilber; wird eine Lösung der drei Salze $\text{Hg Cl}^4 \text{K}^2$, $\text{Hg Br}^4 \text{K}^2$ und $\text{Hg J}^4 \text{K}^2$ mit 2 Mol. Natronhydrat niedergeschlagen, so beträgt die Wärmetönung + 6860, — 5630 und — 21620°; in den beiden letzten Fällen haben wir demnach eine bedeutende Wärmeabsorption bei der Fällung der Base mittelst Natronhydrat. Die Erklärung dieser Phänomene ist in der oben gegebenen Entwicklung zu suchen, und ebenfalls diejenige der reciproken Zersetzung der Jodkaliumlösung durch Quecksilberoxyd.

Das starke Bestreben dieser Metalle, die sauren Haloidverbindungen oder deren Salze zu bilden, zeigt sich in hervortretender Art durch mehrere Phänomene. Die Oxyde haben eine geringe Affinität für Salpetersäure, sind theilweise, wie z. B. das Goldoxyd, unlöslich in dieser Säure; werden Lösungen der Nitrats, z. B. des salpetersauren Quecksilberoxyds, mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, so tritt eine starke Wärmeentwicklung hervor, deren Grösse genau der vollständigen Zersetzung des Salzes und Bildung der Verbindung $\text{Hg Cl}^2 \text{H}^2$ entspricht. Hierdurch erklärt sich auch die Erfahrung, dass eine Lösung, welche Quecksilberoxyd, Silberoxyd und Salpetersäure enthält, erst durch Chlorwasserstoffsäure Chlorsilber fallen lässt, wenn das Quecksilber in Chlorid übergeführt worden ist.

2. Die Oxyde des Platins und Palladiums. Es war zu erwarten, dass die Wärmetönung bei der Bildung der Oxyde dieser Metalle nicht bedeutend sein würde, weil die Oxyde eine verhältnissmässig geringe Stabilität zeigen. Beim Palladium ist die Wärmetönung bei der Bildung des Oxyduls 22710° und des Oxyds 30430° im Hydratzustande; für das Platinoxydul fand ich annähernd 15000°, also bedeutend geringer als für das Palladiumoxydul. Die geringste Oxydationswärme haben wir in folgenden Metallen:

CuO	HgO	PdO ²	PdO	PtO	Ag ² O	Au ² O ³
37160°	30860°	30430°	22710°	15000°(?)	5800°	— 13190°

468 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

Palladium und Platin stehen demnach bezüglich der Affinität zum Sauerstoff zwischen Quecksilber und Silber, aber weit vom Golde, welches das einzige Metall ist, für welches ich eine negative Affinität zum Sauerstoff gefunden habe.

Die grössere Oxydationswärme des Palladiums als die des Platins stimmt gut mit der Löslichkeit des ersteren in Salpetersäure, während Platin der Wirkung dieser Säure widersteht.

Mit der Bildung des Oxyduls dieser Metalle ist die Affinität zum Sauerstoff nicht befriedigt, die Verdoppelung der aufgenommenen Sauerstoffmenge würde beim Palladium eine Wärmeentwicklung von 7720° hervorbringen, beim Platin aber eine noch bedeutendere sein, wie es aus den mitgetheilten Werthen hervorgeht.

3. Die Lösungswärme der Salze des Platins und des Palladiums ist für die Kaliumsalze sehr bedeutend; sie beträgt für

	M = Pt	M = Pd
M Cl ⁶ K ³	- 13780°	- 15000°
M Br ⁶ K ³	- 12260	—
M Cl ⁴ K ³	- 12220	- 18630
M Br ³ K ³	- 10680	—

Sie ist um etwa — 1800° grösser für die Palladiumsalze, als für die entsprechenden Platinsalze, und um etwa — 1500° grösser für die Chlorverbindungen, als für die entsprechenden Bromverbindungen. Für das Salz Pt Cl⁴ Am³ fand ich — 8480° oder 3740° weniger negativ als für das entsprechende Kaliumsalz. Alle diese Salze sind bekanntlich wasserfrei.

Für die wasserhaltigen Natriumsalze ist die Lösungswärme ebenfalls negativ und hoch. Sie beträgt — 10630° für Pt Cl⁶ Na³ + 6 H²O und — 8550° für die entsprechende Bromverbindung. Dagegen lösen sich die wasserfreien Natriumsalze mit bedeutender Wärmeentwicklung in

Wasser, und zwar ist die Wärmetönung + 8540° für PtCl^6Na^3 und + 9990° für PtBr^6Na^3 . Die 6 Mol. Wasser sind demnach in den krystallisirten Salzen mit bedeutender Wärmeentwicklung gebunden, denn es ist

$$(\text{PtCl}^6\text{Na}^3, 6\text{H}^2\text{O}) = 19170^\circ$$

$$(\text{PtBr}^6\text{Na}^3, 6\text{H}^2\text{O}) = 18540,$$

und bei der Verwitterung dieser Salze wird demnach eine sehr bedeutende Wärmemenge gebunden.

Eine Vergleichung der Lösungswärme der wasserfreien Kalium- und Natriumsalze zeigt, dass die Kaliumsalze eine um 22270° kleinere (negativ grössere) Lösungswärme als die entsprechenden Natriumsalze besitzen.

Es scheint ein allgemeines Phänomen zu sein, dass die Lösungswärme der Kaliumsalze stets stärker negativ ist, als diejenige der entsprechenden Natriumsalze. Ich habe schon früher darauf aufmerksam gemacht. Bei den Haloidverbindungen dieser beiden Metalle tritt in dieser Beziehung eine nicht zu verkennende Regelmässigkeit auf, indem die Differenzen der Lösungswärme der entsprechenden Haloidsalze des Kaliums und Natriums einfache Multipla einer Constanten sind. Es ist nämlich:

$$(\text{K}^3\text{Cl}^3, \text{Aq}) - (\text{Na}^3\text{Cl}^3, \text{Aq}) = -8880^\circ + 2380^\circ = -6520^\circ = -2.3280^\circ$$

$$(\text{K}^3\text{Br}^3, \text{Aq}) - (\text{Na}^3\text{Br}^3, \text{Aq}) = -10160 + 880 = -9780 = -3.3260$$

$$(\text{K}^3\text{J}^3, \text{Aq}) - (\text{Na}^3\text{J}^3, \text{Aq}) = -10220 - 2440 = -12660 = -4.3165$$

$$(\text{PtCl}^6\text{K}^3, \text{Aq}) - (\text{PtCl}^6\text{Na}^3, \text{Aq}) = -13780 - 8540 = -22300 = -7.3186$$

$$(\text{PtBr}^6\text{K}^3, \text{Aq}) - (\text{PtBr}^6\text{Na}^3, \text{Aq}) = -12260 - 9990 = -22250 = -7.3179$$

Die Erklärung dieses Phänomens darf wohl diejenige sein, dass die Natriumsalze nicht wie die Kaliumsalze völlig gesättigte Verbindungen sind; sie zeigen ein Bestreben, sich mit Wasser zu verbinden, und zwar ist dieses Bestreben am kleinsten beim Chlornatrium, am grössten beim Platinhaloidnatrium. Ich werde später auf dieses und verwandte Phänomene zurückkommen.

4. Die Wärmetönung bei der Bildung der Haloiddoppelsalze des Platins und des Palladiums zeigt einige bemerkenswerthe Phänomene. Vergleichen

470 Thomsen: Thermochemische Untersuchungen:

wir erst die Bildungswärme der analogen Verbindungen der beiden Metalle, so haben wir

	für Platin.	für Palladium.
(R, Cl ³ , 2 KCl)	45170°	52370°
(R, Cl ⁴ , 2 KCl)	89500	79060

Die Bildung des Kaliumpalladiumchlorürs ist demnach mit grösserer Wärmetönung begleitet als diejenige des Kaliumplatinchlorürs, während umgekehrt die Bildung des Kaliumpalladiumchlorids eine kleinere Wärmetönung als diejenige des entsprechenden Platinsalzes zeigt. Es stimmt dieses Phänomen gut mit der chemischen Verschiedenheit der beiden Metalle; beim Palladium bildet sich am leichtesten das Chlorür, beim Platin dagegen das Chlorid. Die Bildungswärme dieser Salze scheint in einem einfachen Verhältnisse zu einander zu stehen, denn sie ist

	für Platin.	für Palladium.
Chlorürsalz	45170°	2.26885°
Chloridsalz	2.44750	8.26888

Derartige einfache Relationen habe ich oft in den Wärmetönungen verwandter Prozesse nachgewiesen. Von weit grösserer Bedeutung ist aber das Resultat, welches aus einer Vergleichung der Differenzen der Bildungswärme zweier Verbindungsstufen derselben Metalle hervorgeht; ich werde es hier in aller Kürze besprechen.

In dem Kaliumplatinchlorür und Kaliumplatinchlorid haben wir zwei neutrale Verbindungen, die in der Zusammensetzung um 1 Mol. Chlor differiren, eben so im Kaliumplatinbromür und Kaliumplatinbromid zwei neutrale Körper, deren Zusammensetzung um 1 Mol. Brom differiren. Die Differenz der Bildungswärme entspricht demnach der Wärmetönung bei der Aufnahme von einem Molekül Chlor oder Brom. Es zeigt sich nun folgendes Phänomen:

Reaction.	Wärmetönung.	Differenz.
(Pt, Cl ⁴ , 2 KCl)	89500°	} 44880° = 5.8866°
(Pt, Cl ³ , 2 KCl)	45170	
(Pt, Br ⁴ , 2 KBr)	59260	} 26950 = 3.8983
(Pt, Br ³ , 2 KBr)	32310	
(Pd, Cl ⁴ , 2 KCl)	79060	} 26390 = 3.8797
(Pd, Cl ³ , 2 KCl)	52670	

Die Wärmetönung, welche der Aufnahme von 1 Mol. Chlor entspricht, ist beim Kaliumplatinchlorür das 5-fache, beim entsprechenden Palladiumsalz das 3-fache, diejenige, welche der Aufnahme von 1 Mol. Brom vom Kaliumplatinbromür entspricht, ebenfalls das 3-fache einer Constanten, die etwa 8880° beträgt. Dieser Werth ist aber eben die Hälfte derjenigen Constanten, die ich schon oft in den Wärmetönungen anderer Reactionen nachgewiesen habe.

Aehnliche Salze wie die eben besprochenen haben wir beim Quecksilber, beim Gold und beim Zinn, und ich habe schon oben gezeigt, dass wenigstens die Verbindungen der beiden ersten Metalle sich in mehreren Beziehungen denen des Platins und Palladiums anschliessen.

Beim Quecksilber haben wir folgende Kaliumhaloidsalze: $\text{HgCl}^4\text{K}^3 + \text{H}^2\text{O}$, HgBr^4K^3 und HgJ^4K^3 ; um die Bildung dieser Salze aus Hg^2Cl^3 , Hg^2Br^3 und Hg^2J^3 abzuleiten, müssen erstgenannte Formeln verdoppelt werden. Aus den von mir früher publicirten Untersuchungen über die Verbindungen des Quecksilbers (Abhandl. XVII, dieses Journal 11, 261) und der von mir später gemessenen Lösungswärme der Salze $\text{HgCl}^4\text{K}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$ und HgJ^4K^3 , beziehungsweise -16890 und -9870° , sind alle für die Vergleichung nöthigen Werthe bekannt, nämlich:

Reaction.	Wärmetönung.	Differenz.
(Hg ² , Cl ⁴ , 4 KCl) ¹⁾	135700°	} 59150° = 6. 8858°
(Hg ² , Cl ²)	82550	
(Hg ² , Br ⁴ , 4 KBr)	103580	} 35290 = 4. 8822
(Hg ² , Br ²)	68290	
(Hg ² , J ⁴ , 4 KJ)	74820	} 26980 = 3. 8793
(Hg ² , J ²)	48440	

Wir haben demnach hier nicht allein dieselbe Constante wie beim Platin und Palladium, sondern es zeigt sich auch hier, dass die Aufnahme von 1 Mol. Brom eine um das 2-fache der Constanten geringere Wärmemenge giebt, als 1 Mol. Chlor.

Dasselbe Phänomen wird bei den Haloidverbindungen des Goldes beobachtet, nämlich:

Reaction.	Wärmetönung.	Differenz.
(Au ² , Cl ⁶)	45640°	} 34020° = 4. 8505°
(Au ² , Cl ²)	11620	
(Au ² , Br ⁶)	17700	} 17860 = 2. 8930
(Au ² , Br ²)	-160	

Dieselbe Constante ist auch hier unverkennbar, obgleich für die Goldverbindungen, wahrscheinlich wegen der etwas unsicheren Wärmetönung des Goldchlorürs, die Zahl etwas geringer als in den anderen Beispielen wird.

Die Bildungswärme der besprochenen Verbindungen der Metalle: Gold, Palladium, Platin und Quecksilber, zeigt demnach, dass, wenn die niedere Verbindungsstufe in die höhere durch Aufnahme von 1 Mol. Chlor, Brom oder Jod übergeführt wird, dieser Uebergang von einer Wärmeent-

¹⁾ Für die Reaction (Hg, Cl², 2 KCl, H²O) ist die Wärmetönung 69290°; da aber 1 Mol. Wasser eintritt, muss die latente Wärme dieses Moleküls oder 1440° abgezogen werden, wodurch der benutzte Werth erhalten wird.

wicklung begleitet ist, welche durch folgendes Schema versinnlicht wird:

	Chlor.	Brom.	Jod.
Quecksilber	6. 8858	4. 8822	3. 8793
Platin	5. 8866	3. 8988	—
Palladium	3. 8797	—	—
Gold	2. 8505	1. 8980	—

Ein Molekül Chlor giebt demnach in diesen verwandten Reactionen eine ungleich grosse Wärmeerzeugung, die sich wie 2:3:5:6 verhält, und ebenfalls ist die Wärmetönung für Brom ungleich gross in den verschiedenen Reactionen, verhält sich aber wie 1:3:4 u. s. w. Die Constante ist aber in allen diesen Reactionen als dieselbe zu betrachten, im Mittel etwa 8850°.

Es bedarf wohl kaum einer besonderen Begründung, dass derartige einfache Verhältnisse, wie ich sie oft in den Wärmetönungen nachgewiesen habe, eine grosse Bedeutung für eine künftige Theorie der chemischen Wärmetönung haben werden. Es ist aber nicht richtig, schon jetzt sich zu tief in theoretischen Speculationen dieser Richtung zu vertiefen, denn es fehlt noch gar zu sehr ein hinlängliches grosses Material zur Begründung einer allgemeinen Theorie.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen,
März 1877.

Zeichen der Zeit;

von

H. Kolbe.

II.

In einem unlängst veröffentlichten Aufsätze mit gleicher Ueberschrift (Bd. 14, S. 268 ff.) habe ich als eine der Ursachen des heutigen Rückganges der chemischen Forschung

in Deutschland den Mangel an allgemeiner und zugleich auch an gründlicher chemischer Bildung bezeichnet, woran eine nicht geringe Zahl unserer chemischen Professoren zum grossen Nachtheil der Wissenschaft laborirt. Folge davon ist das Ueberhandnehmen des Unkrauts der gelehrten und geistreich scheinenden, in Wirklichkeit trivialen, geistlosen Naturphilosophie, welche, vor 50 Jahren durch die exakte Naturforschung beseitigt, gegenwärtig von Pseudonaturforschern aus der die Verirrungen des menschlichen Geistes beherbergenden Rumpelkammer wieder hervorgeholt und, gleich einer Dirne modern herausgeputzt und neu geschminkt, in die gute Gesellschaft, wohin sie nicht gehört, einzuschmuggeln versucht wird.

Wem diese Beorgniss übertrieben scheint, der lese, wenn er es vermag, die kürzlich erschienene, von Phantasie-Spielereien strotzende Schrift der Herren van't Hoff und Herrmann über „die Lagerung der Atome im Raume“. Ich würde dieselbe wie manche andere¹⁾ ignoriren, wenn nicht ein namhafter Chemiker sie in seine Protektion genommen und als verdienstliche Leistung warm empfohlen hätte.

Ein Dr. J. H. van't Hoff, an der Thierarzneischule zu Utrecht angestellt, findet, wie es scheint, an exakter chemischer Forschung keinen Geschmack. Er hat es bequemer erachtet, den Pegasus zu besteigen (offenbar der Thierarzneischule entlehnt) und in seiner „la chimie dans l'espace“ zu verkünden, wie ihm auf dem durch kühnen Flug erklommenen chemischen Parnass die Atome im Weltenraume gelagert erschienen sind.

Die prosaische chemische Welt fand an diesen Hallucinationen wenig Geschmack, deshalb unternahm es Dr. F. Herrmann, Assistent am landwirthschaftlichen Institute zu Heidelberg, durch eine deutsche Bearbeitung denselben weitere Verbreitung zu geben. Dieselbe führt

¹⁾ Liebhabern von chemischem Gallimatthias sind die Werke des fruchtbaren Schriftstellers F. A. Hartsen zu empfehlen, speciell sein in diesem Jahre im Verlag von Carl Winter zu Heidelberg erschienenenes Elaborat: „Die Chemie der Zukunft“.

den Titel: „Die Lagerung der Atome im Raume von Dr. J. H. van't Hoff; nach des Verfassers Broschüre: la chimie dans l'espace, deutsch bearbeitet von Dr. F. Herrmann, Assistenten am landwirthschaftlichen Institute der Universität zu Heidelberg, mit einem Vorwort von Dr. Johannes Wislicenus, Professor der Chemie an der Universität zu Würzburg; Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn 1877“.

Diese Schrift auch nur halbwegs eingehend zu kritisiren, ist nicht möglich, weil die Phantasie-Spielereien darin ganz und gar des thatsächlichen Bodens entbehren, und dem nüchternen Forscher rein unverständlich sind. Um aber von dem, was den Verfassern vorgeschwebt haben mag, eine Idee zu bekommen, genügt es, folgende zwei Sätze zu lesen. Die Schrift beginnt mit den Worten:

„Die moderne chemische Theorie hat zwei schwache Punkte. Sie spricht sich weder über die relative Stellung, welche die Atome im Moleküle einnehmen, noch über deren Bewegungsart aus.“

Der andere Satz, welcher oben auf S. 35 der Schrift steht, lautet:

„In dem asymmetrischen Kohlenstoffatom haben wir ein Medium, welches sich durch die schraubenförmige Anordnung (sic) seiner kleinsten Theile, der Atome, auszeichnet“!?

Um dem Vorhalt zu begegnen, dass es nicht erlaubt sei, aus dem Zusammenhange gerissene Sätze wiederzugeben, verweise ich auf die Schrift selbst. Man wird sich überzeugen, dass jene Sätze im Zusammenhange mit den anderen, eben so barock und unverständlich sind, wie für sich allein.

Es ist bezeichnend für die heutige kritikarme und Kritik hassende Zeit, dass zwei so gut wie unbekannte Chemiker, der eine von einer Thierarzneischule, der andere von einem landwirthschaftlichen Institute, die höchsten Probleme der Chemie, welche wohl niemals gelöst werden, speciell die Frage nach der räumlichen Lagerung der

Atome, mit einer Sicherheit beurtheilen und deren Beantwortung mit einer Dreistigkeit unternehmen, welche den wirklichen Naturforscher geradezu in Staunen setzt.

Ich würde, wie gesagt, von jener Arbeit keine Notiz genommen haben, wenn nicht unbegreiflicher Weise Wislicenus dieselbe mit einem vorgedruckten Vorwort versehen, und, nicht etwa scherzweise, sondern in vollem Ernst, als verdienstliche Leistung warm empfohlen hätte, wodurch sich mancher junge unerfahrene Chemiker verleiten lassen dürfte, diesen seichten Speculationen ohne Fundamente einigen Werth beizumessen.

Wislicenus spricht sich in diesem Vorworte aus wie folgt:

...., *Ich selbst sah mich bei meiner Arbeit über die Paramilchsäure genöthigt, den Satz auszusprechen, dass die Thatsachen dazu zwingen, die Verschiedenheit isomerer Moleküle von gleicher Strukturformel durch verschiedene Lagerung ihrer Atome im Raume zu erklären und damit offen für die Berechtigung der Chemie einzutreten, geometrische Anschauungen in die Lehre von der Constitution der Verbindungsmoleküle hineinzuziehen.*“

Es gehört zu den Zeichen der Zeit, dass die modernen Chemiker sich berufen und im Stande erachten, für Alles eine Erklärung zu geben, und wenn dazu die gewonnenen Erfahrungen nicht ausreichen, zu übernatürlichen Erklärungen greifen. Solche vom Hexenglauben und Geisterklopfen nicht weit entfernte Behandlung wissenschaftlicher Fragen hält auch Wislicenus für statthaft. Derselbe fährt dann weiter fort:

„*Das Verdienst, diesen Schritt in ganz bestimmter und höchst glücklicher Weise gethan zu haben, gebührt van't Hoff. Die Fundamentalidee seiner Theorie (sic!) liegt in dem Nachweise¹⁾, dass die Verbindungen eines Kohlenstoffatoms mit vier verschiedenen einfachen oder*

¹⁾ Wo in aller Welt und wie ist dieser Nachweis geliefert worden? und seit wann heisst in der Chemie eine Spielerei „Theorie“?

zusammengesetzten Radikalen je zwei Fälle räumlicher Isomerie bieten müssen. So frappant dieser Gedanke beim Durchlesen des van't Hoff'schen Schriftchens: *la chimie dans l'espace*, wirkte, so fesselnd war für mich seine weitere mathematische Entwicklung und die Anwendung auf die immer zahlreicher werdenden Fälle der von mir als „geometrische“ bezeichneten Isomerien und auf die optisch activen organischen Substanzen.“

„Mag es auch sein, dass die Ausführungen van't Hoff's theilweise über das gegenwärtige Bedürfniss hinausgehen, dass sich einzelne ihrer speciellen Anwendungen später nicht vollständig bestätigen mögen: einen wirklichen und wichtigen Schritt vorwärts hat die Theorie der Kohlenstoffverbindungen damit gethan, und dieser Schritt ist ein organischer und innerlich nothwendiger.¹⁾ Er²⁾ entwickelt die bisher best begründeten Anschauungen in logisch consequenter Weise und dient³⁾ ihnen zur Stütze, indem er³⁾ sie auf thatsächlich beobachtete Fälle ausdehnt, welche jenseits ihrer Grenzen zu liegen schienen³⁾. . . .“

Wislicenus erklärt hiermit, dass er aus der Reihe der exakten Naturforscher ausgeschieden und in das Lager der Naturphilosophen ominösen Andenkens übergetreten ist, welche ein nur dünnes „Medium“ noch von den Spiritisten trennt.

1) Was heisst „Theorie der Kohlenstoffverbindungen“? — Was heisst „dieser Schritt ist ein organischer und innerlich nothwendiger“? — Klarheit der Begriffe und Verständlichkeit des Ausdrucks kommen in der modernen Chemie immer mehr aus der Mode.

2) Wer? der Schritt oder van't Hoff?

3) Was heisst das: thatsächlich beobachtete Fälle, welche jenseits ihrer Grenzen zu liegen schienen? oder, wenn das „ihrer“ auf die vorhergehenden „bisher best begründeten Anschauungen“ sich beziehen soll, was bedeutet: thatsächlich beobachtete Fälle, welche jenseits der Grenzen der bisher best begründeten Anschauungen zu liegen schienen?

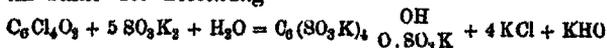
Ueber das Verhalten der Chinone zu neutralem schwefligsaurem Kali;

von

E. Carstanjen.

Während das Verhalten saurer und neutraler schwefligsaurer Alkalien gegen Chloranil und Trichlorchinon ziemlich genau untersucht ist,¹⁾ findet sich in der Literatur absolut keine Andeutung darüber, ob auch nicht substituirte Chinone sich mit schwefligsauren Alkalien verbinden. Für das Hydrochinon liegt nur eine ganz kurze Notiz von Wöhler²⁾ vor, nach welcher dasselbe aus der Auflösung in schwefligsauren Alkalien entweder unverändert oder in schwefelgelben Krystallen sich ausscheidet, welche schweflige Säure enthalten.

Dass die Gruppe O_2 in den Chinonen überhaupt fähig sei, gegen schwefligsaure Alkalien zu reagiren, zeigte schon die Bildung der Thiochronsäure aus Chloranil, welche im Sinne der Gleichung



verläuft, es nimmt also die Gruppe O_2 direct SO_3KH auf.

Im Besitz einer grösseren Menge Paraxylochinon und Toluchinon, welche ich in einer demnächst erscheinenden Abhandlung zu beschreiben gedenke, untersuchte ich das Verhalten dieser Körper gegen eine concentrirte Lösung von neutralem schwefligsaurem Kali, und fand, dass die Chinone unter starker Wärmeentwicklung sich augenblicklich mit dem Kalisalz zu einer in farblosen Krystallen sich ausscheidenden Verbindung vereinigen, während die Lösung stark alkalische Reaction annimmt. Das Stammchinon (Benzochinon) verhält sich, wie ich an einer kleinen Menge constatirt habe, genau ebenso; die Erwärmung ist hier beim Zusammentreffen mit dem schwefligsauren Salz sehr heftig. Die Reaction scheint somit eine allen Chinonen zukommende zu sein, und ich entschloss mich, um mein Material an Paraxylochinon und Toluchinon zu schonen, die Reaction bei dem sehr leicht zu beschaffenden Paracymolechinon (Thymochinon) in grösserem Maassstabe zu verfolgen. Eine concentrirte Lösung von neutralem schwefligsaurem Kali wurde im Wasserbade erwärmt und kry-

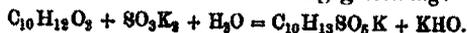
¹⁾ Hesse, Ann. chem. pharm. 114, 313. — Greiff, Zeitschr. f. Chem. 1868, S. 344. — Gräbe, Ann. chem. pharm. 146, 41.

²⁾ Ann. chem. pharm. 45, 354; 69, 294.

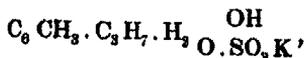
stallisiertes Paracymolchinon unter fortwährendem Schütteln eingetragen, die Vereinigung erfolgt hier erst bei ungefähr 80°, dann aber unter bedeutender Steigerung der Temperatur. Beim Erkalten erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Brei prachtvoller, wie es scheint, monokliner Krystalle, welchs auf ein Filter gebracht und mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen werden. Die ablaufende Flüssigkeit reagirt stark alkalisch. Die Krystalle müssen möglichst rasch und durch Abpressen von Feuchtigkeit befreit werden, da sie sich sonst beim Trocknen roth färben. Das lufttrockne Salz verliert bei 130° nicht an Gewicht, eine Kalibestimmung ergab folgendes Resultat:

0,474 Grm. Substanz gaben 0,141 SO_3K , entsprechend 18,33% K. Die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{SO}_3\text{K}$ würde verlangen 18,73% K.

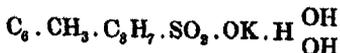
Wir hätten demnach die Bildungsleichung:



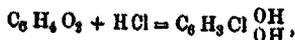
Es liegt am nächsten, anzunehmen, dass sich saures schwefligsaures Kali direct an die Sauerstoffgruppe O_2 angelagert habe, so dass die rationelle Formel der Verbindung wäre:



die letzte der gleich zu erwähnenden Reactionen spricht jedoch entschieden dafür, dass ein H-Atom und die Gruppe SO_3K die Stellen gewechselt haben, und dass die wirkliche Constitution unserer Verbindung der Formel entspricht:



Es wäre dann die Anlagerung von $\text{SO} \begin{matrix} \text{OK} \\ \text{OH} \end{matrix}$ an das Chinon entsprechend der Anlagerung von Salzsäure an Chinon, wobei sich bekanntlich Monochlorhydrochinon bildet.



und es bildete sich durch die Einwirkung von schwefligsaurem Kali auf ein Chinon das Kaliumsalz der Hydrochinonsulphosäure.

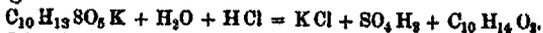
Die wässrige Lösung des Kalisalzes zeigt folgende Reactionen.

Eisenchlorid giebt eine smaragdgrüne Färbung, welche sehr rasch verschwindet und in Goldgelb übergeht.

Essigsäures Blei giebt einen weissen flockigen Niederschlag, in Essigsäure unlöslich, in verdünnter Salpetersäure löslich.

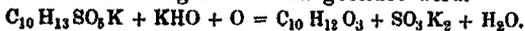
Salpetersaures Silber giebt zuerst einen voluminösen weissen Niederschlag, der sehr schnell durch Blau in Schwarz übergeht; beim Erwärmen färbt sich die Flüssigkeit gelb, es scheidet sich spiegelndes metallisches Silber ab und es bildet sich ein gelblich weisser Körper, welcher in haarfeinen Nadeln krystallisirt.

Wird die Lösung mit Salzsäure versetzt, so bleibt sie auch bei längerem Stehen klar, kocht man jedoch, so erstarrt sie plötzlich zu einem weissen Krystallbrei. Die Krystalle zeigen, aus heissem Wasser umkrystallisirt, alle Eigenschaften des Hydrothymochinons, mit Oxydationsmitteln erhitzt gehen sie in das entsprechende Chinon über. In der Lösung ist reichlich Schwefelsäure nachweisbar. Die Reaction verläuft also wohl im Sinne der Gleichung:



Mässig concentrirte Schwefelsäure verhält sich genau wie Salzsäure.

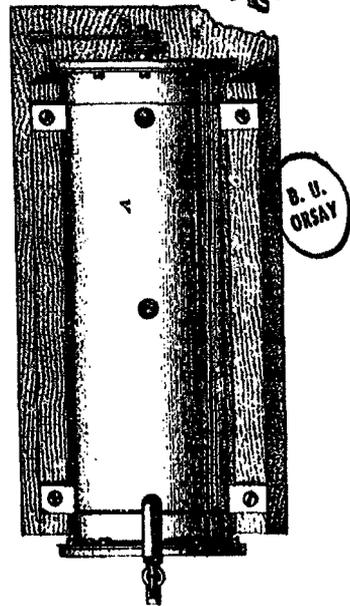
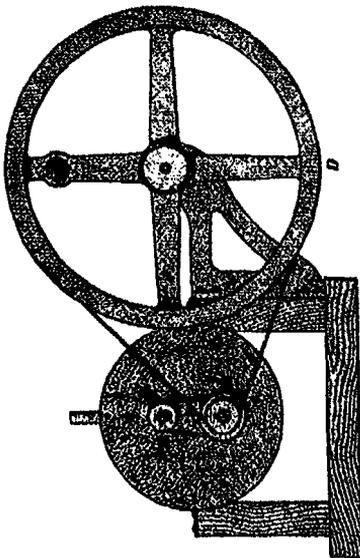
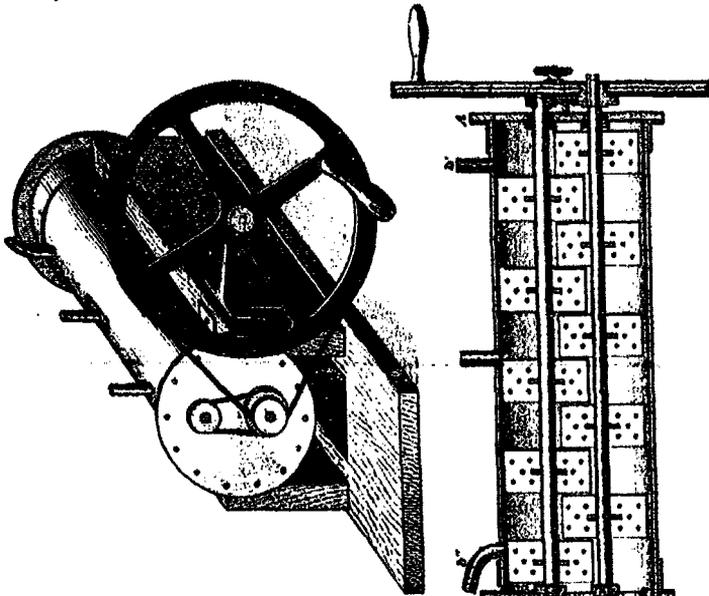
Versetzt man die Lösung des Kalisalzes mit kaustischen Alkalien, so färbt sie sich sofort braunroth und nimmt energisch Sauerstoff aus der Luft auf, während die Farbe in dunkles Purpurviolett übergeht. Fügt man jetzt Salzsäure bis zur sauren Reaction zu, so scheidet sich ein orangefarbener flockiger Niederschlag ab, welcher sich in jeder Beziehung wie Oxythymochinon verhält, er sublimirt, ist mit Wasserdämpfen flüchtig, löst sich in Alkalien mit Purpurfarbe und wird durch Säuren in orangefarbenen Flocken wieder abgeschieden. Durch kaustische Alkalien wird also offenbar die Gruppe SO_5K durch HO ersetzt, während der Sauerstoff der Luft die Chinonsauerstoffe regenerirt und schwefligsaures Salz gebildet wird.



Ich veröffentliche heute schon diese, wie man sieht, durchaus noch nicht abgeschlossene Untersuchung nur, um mir das Recht zu reserviren, die interessante Einwirkung schwefligsaurer Salze auf die Chinone mit mehr Musse gründlich zu studiren; die Reaction scheint, wie gesagt, eine ganz allgemeine zu sein; ich werde zunächst constataren, ob auch saure schwefligsaure Salze sich ähnlich verhalten.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, Mai 1877.





Journal für prakt. Chemie N.F. Bd. 15 Taf. I.

B. U.
ORSA

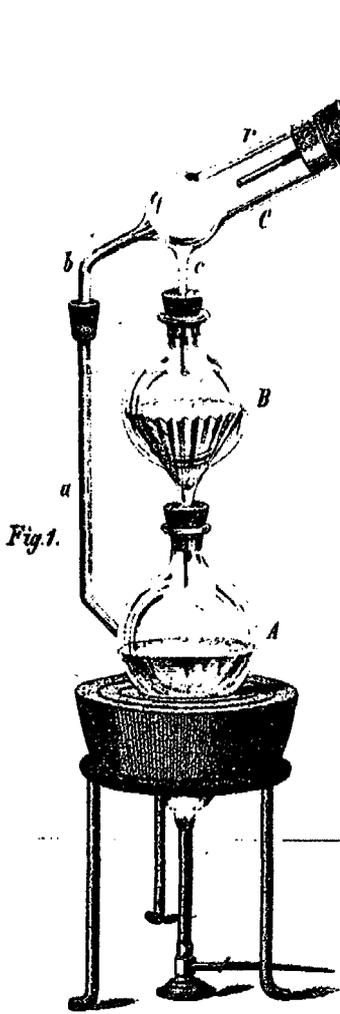


Fig. 1.

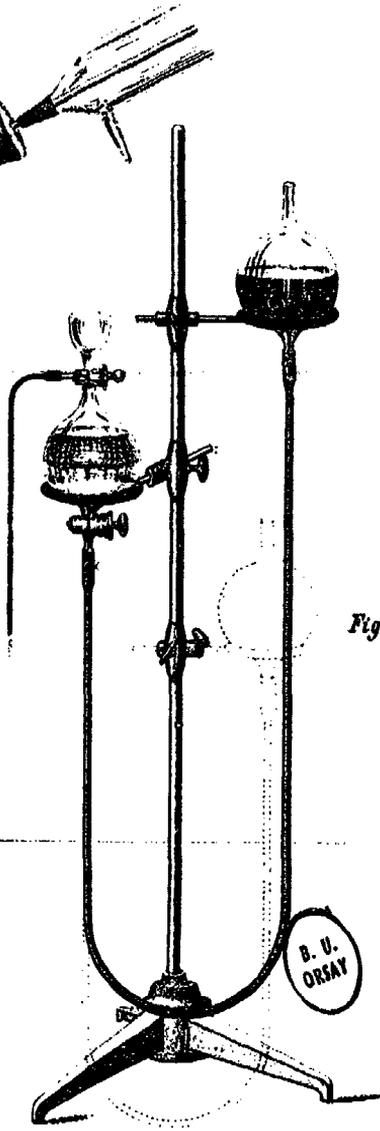
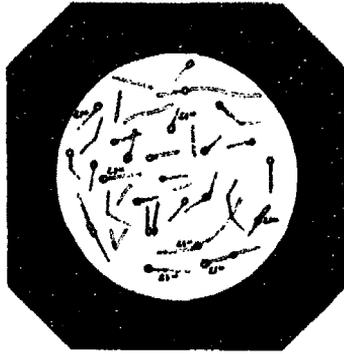


Fig. 2.

B. U. ORSAT

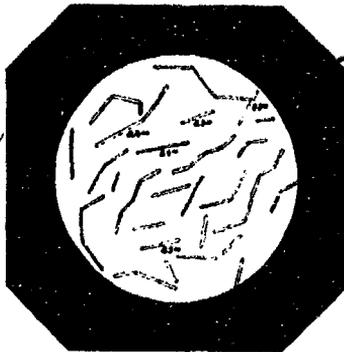
B. U.
DICKY



I.



II.



III.

U
DEBY