

In ihren Eigenschaften ähnelt dieselbe dem Rochlederschen Isoalizarin so sehr, dass wir hofften, diesem Begleiter des natürlichen Alizarins auch in der Kalischmelze des künstlichen begegnet zu sein. Eine ätherartige Verbindung zwei Alizarinmolecüle, welche sich von der Rochleder'schen Formel nur um 1 H unterschiede, könnte zudem in der Kalischmelze leicht zu Alizarin zerfallen. Die Analyse zeigte aber, dass die Verbindung Monoxyanthrachinon $C_{14}H_7\overset{O_2}{OH}$ ist. Der Uebergang derselben in Alizarin beim Schmelzen mit Kali (der wegen der eintretenden Farbenreaction dazu dienen könnte, die Oxydation in der Kalischmelze anschaulich zu machen) $C_{14}H_7\overset{O_2}{OH} + O = C_{14}H_6\overset{O_2}{(OH)}$, erklärt die früher von Graebe und mir beobachtete Thatsache, dass Monobromanthrachinon beim Schmelzen mit Kali nicht in das Mono-, sondern in das Bioxyderivat übergeht.

Ob eine der Bisulfosäure beigemischte Anthrachinonmonosulfosäure das beschriebene Produkt entstehen lässt, oder dasselbe auch aus reiner Anthrachinonbisulfosäure sich bildet, konnte bisher nicht sicher festgestellt werden. Einige Versuche sprechen für letztere Reaction; dass sie nicht unmöglich, beweist die in jeder Alizarinschmelze stattfindende Rückbildung von Anthrachinon.

32. C. Schultz-Sellack: Verbindungen des Schwefelsäureanhydrids.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Die sogenannten wasserfreien sauren Salze der Schwefelsäure, früher als Addition der normalen Salze mit Schwefelsäureanhydrid angenommen, werden jetzt gewöhnlich als Salze einer eigenthümlichen Säure, der Doppelschwefelsäure, aufgefasst. Die bis jetzt nur bekannten Salze der Alkalimetalle sind besonders wegen ihrer Beständigkeit gegen Wasser und erhöhte Temperatur als geschlossene Verbindungen betrachtet worden. Ich habe die entsprechenden Verbindungen von Barium und Silber dargestellt, welche diese Beständigkeit in geringerem Grade zeigen, sowie ähnliche Verbindungen mehrwerthiger Metalle, welche nicht mehr als Salze einer Doppelschwefelsäure betrachtet werden können, sondern wohl nur als Addition von 1 Mol. normalen Sulfats mit 1 Mol. Anhydrid aufzufassen sind. Endlich habe ich eine Anzahl anderer Verbindungen des Schwefelsäureanhydrids erhalten, in denen dieses offenbar die Rolle spielt wie das Wasser in den Salhydraten.

Verbindungen der Sulfate.

Doppelschwefelsäure $H_2S_2O_7 = H_2SO_4 + SO_3$. Die Verbindung krystallisirt aus abgekühlter rauchender Schwefelsäure, kann aber nach Marignac nur durch wiederholtes Umkrystallisiren rein erhalten werden mit dem Schmelzpunkt 35^0 . Leichter erhält man sie durch Mischen von Schwefelsäure mit flüssigem Schwefelsäureanhydrid im erforderlichen Verhältniss. Ueberwiegt das Anhydrid in der Mischung, so bleibt, wie ich schon früher angegeben habe*), ein Theil flüssig, und ist die Menge des Anhydrids sehr gross, so scheidet sich nur dieses theilweise beim Abkühlen als β -Anhydrid aus. Es ist vortheilhaft, einen kleinen Ueberschuss des Anhydrids anzuwenden und die erhaltenen Krystalle unter einer Glocke über nicht völlig concentrirter Schwefelsäure auszubreiten; aus der anhangenden Flüssigkeit entweicht alsdann der Ueberschuss von Anhydrid und dieselbe erstarrt. Die trocknen Krystalle zeigen durchaus keine Dampfspannung des Anhydrides, und werden durch einen trocknen Luftstrom nicht zersetzt. Dagegen zeigt die Doppelschwefelsäure, wenn sie durch Ueberschmelzung, wozu dieselbe sehr geneigt ist, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, eine geringe aber merkliche Dampfspannung des Anhydrides. Bei anderen Stoffen, wie Wasser und Essigsäure, hat Regnault**) einen solchen Unterschied der Dampfspannung bei derselben Temperatur im festen und im normalen flüssigen Zustande nicht beobachten können; dies scheint mir für die Auffassung der Doppelschwefelsäure als Krystallverbindung zu sprechen.

Die Doppelschwefelsäure ist mit flüssigem Schwefligsäureanhydrid in einer zugeschmolzenen Röhre mischbar, rauchende Schwefelsäure löst Schwefligsäureanhydrid in beträchtlicher Menge; das aus solcher Säure durch Destillation erhaltene Schwefelsäureanhydrid hält Schwefligsäureanhydrid zurück, wenn bei der Destillation eine starke Abkühlung angewendet wird. Das Schwefligsäureanhydrid ist aus dem Schwefelsäureanhydrid nur durch längeres Auskochen zu entfernen. Die schwankenden Angaben über die Eigenschaften des letzteren, welche ich in einer früheren Abhandlung zu rectificiren versucht habe, sind vielleicht zum Theil für das so verunreinigte Anhydrid gemacht worden.

Andere Verbindungen von Schwefelsäure und Anhydrid, die von Jacquelin angegeben sind, habe ich nicht erhalten können.

Doppelschwefelsaures Kalium. $K_2S_2O_7 = K_2SO_4 + SO_3$. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt Schwefelsäureanhydrid nicht auf das normale Sulfat, wie schon H. Rose bemerkt hat, das erhitzte Sulfat nimmt aber das Anhydrid auf. Die Angabe von Jacquelin***),

*) Pogg. Ann. Bd. 139, 488.

**) Relation des expériences. II. 754.

***) Ann. chin. phys. 1876, 311.

dass das Salz aus Wasser umkrystallisirt werden kann, habe ich nicht bestätigt gefunden; nach Bunsen und Kirchhoff soll das Cäsiumsalz aus der wässrigen Lösung wieder erhalten werden. Jacquelin giebt den Schmelzpunkt 210° für das Salz an, welches übrigens mit Unrecht mit seinem Namen belegt wird, da es längst vor ihm bekannt war. 210° ist nach meinen Versuchen etwa der Schmelzpunkt des sauren Sulfats KHSO_4 , der des Doppelschwefelsäuresalzes liegt bedeutend über 300° .

Saures doppelschwefelsaures Kalium, $\text{KHS}_2\text{O}_7 = \text{KHSO}_4 + \text{SO}_3$. Das Salz wird aus der Auflösung des vorigen in stark rauchender Schwefelsäure erhalten. Es krystallisirt in durchsichtigen Prismen, welche bei 168° schmelzen und zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarren; es raucht nicht an der Luft. Das reine Salz bringt die übersättigte Lösung von übersaurem schwefelsauren Kalium $\text{KH}_3(\text{SO}_4)_2$ nicht zum Krystallisiren.

	berechnet:	gefunden:
K	18,06 pCt.	17,02 pCt.
H	0,46 -	0,49 -
S_2O_7	81,48 -	82,46 -

1,327 gr. gaben 2,900 BaSO_4 und 0,504 K_2SO_4 .

1,103 gr. gaben 0,049 H_2O .

Doppelschwefelsaures Natrium kann aus der Auflösung in rauchender Schwefelsäure krystallisirt erhalten werden, jedoch nicht ganz frei von gewöhnlichem sauren Salz.

Doppelschwefelsaures Silber, $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7 = \text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$. Schwefelsaures Silber scheidet sich aus der Lösung in rauchender Schwefelsäure als Doppelschwefelsäuresalz ab. Die farblosen Krystalle des Salzes ziehen an der Luft Wasser an und trüben sich.

	berechnet:	gefunden:
Ag_2	55,17 pCt.	54,90 pCt.
S_2O_7	44,83 -	44,78 -

0,732 gr. gaben 0,869 BaSO_4 und 0,532 AgCl .

Doppelschwefelsaures Barium, $\text{BaS}_2\text{O}_7 = \text{BaSO}_4 + \text{SO}_3$. Schwefelsaures Barium mit rauchender Schwefelsäure zusammengerieben, löst sich reichlich. Beim Erwärmen auf etwa 150° scheiden sich aus der Lösung körnige glänzende Krystalle der Verbindung ab, die sich beim Erkalten der Flüssigkeit nicht wieder lösen. Das Salz zischt mit Wasser wie rauchende Schwefelsäure; es schmilzt nicht beim Erhitzen und zersetzt sich erst bei anfangender Glühhitze.

	berechnet:	gefunden:
Ba	43,80 pCt.	42,92 pCt.
S_2O_7	56,20 -	55,87 -

1,354 gr. gaben durch Wasser zersetzt 0,988 BaSO_4 , durch Fällung der Schwefelsäure 1,017 BaSO_4 .

Schwefelsaures Arsenigsäure-Schwefelsäureanhydrid, $\text{As}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{SO}_3$. Arsenigsäureanhydrid löst sich in Schwefelsäure reichlich, und verflüchtigt sich beim Abdampfen der Schwefelsäure nur in geringer Menge, indem eine zähflüssige bis glasharte Masse zurückbleibt. Aus der Lösung in rauchender Schwefelsäure scheidet sich die Verbindung in feinen glänzenden Nadeln ab, welche durch Wasser leicht zersetzt werden.

	berechnet:	gefunden:
As_2O_3	38,23 pCt.	38,50 pCt.
$(\text{SO}_3)_4$	61,77 -	61,40 -

0,912 gr. gaben 1,631 BaSO_4 und 0,675 $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$.

Arseniksäure, in verdünnter Schwefelsäure leicht löslich, wird beim Eindampfen aus der Lösung vollständig als Anhydrid ausgeschieden, als äusserst feines amorphes Pulver.

Schwefelsaures Antimonoxyd-Schwefelsäureanhydrid, $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{SO}_3$. Die Verbindung scheidet sich aus der Lösung von Antimonoxyd in rauchender Schwefelsäure in kleinen glänzenden körnigen Krystallen aus, welche durch Wasser leicht zersetzt werden. Die abweichenden Angaben von Péligot*) muss ich als irrig bezeichnen.

	berechnet:	gefunden:
Sb_2O_3	47,37 pCt.	47,44 pCt.
$(\text{SO}_3)_4$	52,63 -	53,08 -

0,567 gr. gaben 0,878 BaSO_4 und 0,314 Sb_2S_3 .

Auf Schwefligsäuresalze wirkt das Schwefelsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, bei 100° entsteht Sulfat unter Austritt von Schwefligsäureanhydrid; Unterschwefelsäuresalz wird nicht gebildet. Die Unterschwefelsäure ist also wohl nur scheinbar ihrer Zusammensetzung nach zwischen Doppelschwefelsäure und Doppelschwefligsäure intermediär.

Verbindungen der Haloidsalze und Salpetersäuresalze.

Die Chloride der Alkalien absorbiren die Dämpfe des Schwefelsäureanhydrides wie H. Rose beobachtet hat. Dabei wird zunächst Chlorschwefelsäuresalz gebildet werden; es wird aber sehr viel mehr Schwefelsäureanhydrid absorbirt, wenn man die Einwirkung länger fort dauern lässt. Es wurde zu dem Zweck das zu untersuchende getrocknete Salz in den einen Schenkel einer λ -förmigen Röhre gebracht, in den andern Schenkel ein Rohr mit β -Schwefelsäureanhydrid geschoben und dann zugeschmolzen. Kalium- und Natriumchlorid verwandeln sich zuerst in eine breiartige Masse, welche alsdann zu einer körnig krystallinischen Masse aufschwillt, die annähernd die

*) Ann. Chem. Pharm. Bd. 64, 280.

Zusammensetzung $\text{NaCl}(\text{SO}_3)_4$ und $\text{KCl}(\text{SO}_3)_8$ hatte. Ebenso absorbirt Chlorsilber sehr reichlich das Anhydrid, es resultirt annähernd $\text{AgCl}(\text{SO}_3)_4$; doch findet zugleich theilweise Zersetzung statt, indem Schwefelsäuresalz, Chlor und Schwefligsäureanhydrid entsteht. Die Silberverbindung wird durch Licht nicht geschwärzt, und durch Licht geschwärztes Chlorsilber wird durch Schwefelsäureanhydrid wieder weiss. Chlorbarium bildet sehr nahe $\text{BaCl}_2(\text{SO}_3)_2$.

Beim Erhitzen entweicht aus diesen Verbindungen zuerst Schwefelsäureanhydrid, dann Chlor und Schwefligsäureanhydrid und es hinterbleibt Schwefelsäuresalz.

Die Fluormetalle absorbiren ebenso das Schwefelsäureanhydrid, auch die Brom- und Jodmetalle, aber diese stets unter theilweiser Zersetzung und Abscheidung von Brom und Jod. Cyanquecksilber nimmt das Anhydrid auf, aber unter theilweiser Zersetzung. — Salpetrigsäures Kalium bildet mit dem Anhydrid anscheinend zunächst eine den Bleikammerkrystallen analoge Verbindung KNOSO_4 , welche aber ferner Anhydrid aufnimmt. Man erhält die erstere Verbindung besser durch Einwirkung von flüssigem Schwefligsäureanhydrid auf Salpeter, bei sorgfältigem Ausschluss von Wasser. Die Reaction findet langsam statt und ist nach einigen Tagen vollendet; durch Wasser wird die Verbindung zersetzt, nicht durch Ueberschuss von Schwefligsäureanhydrid.

Salpetersaures Kalium verhält sich gegen Schwefelsäureanhydrid in gleicher Weise, es entsteht eine an Schwefelsäureanhydrid sehr reiche Verbindung. Es gelang mir nicht durch Einwirkung des Anhydrids auf Salpetersäure eine den Bleikammerkrystallen entsprechende Verbindung der Salpetersäure, HNO_2SO_4 rein zu erhalten; durch die Erhitzung beim Mischen findet immer theilweise Zersetzung statt.

Verbindungen von Selen, Tellur, Jod.

Selen und Tellur lösen sich bekanntlich in rauchender Schwefelsäure, und werden dabei, wie Magnus gezeigt hat, nur zum kleinsten Theil oxydirt. Die Lösung des Selen, anfangs tief dunkelgrün, wird in einem zugeschmolzenen Rohr nach längerer Zeit hell gelb, von der Farbe, welche die Auflösung des Selen in Schwefelkohlenstoff, in dickerer Schicht, zeigt; die Oxydation des Selen schreitet indessen bei niedriger Temperatur nicht fort. Die schön rosenrothe Lösung des Tellurs in rauchender Schwefelsäure wird allmählig braun, und ein grosser Theil des Tellurs wird in tellurige Säure umgewandelt.

Die Dämpfe des Schwefelsäureanhydrids verändern das Selen bei gewöhnlicher Temperatur zuerst in eine breiige Masse, welche nach langer Einwirkung zu einem gelben körnigen Pulver wird. Bei niedriger Temperatur wird dabei nur sehr wenig selenige Säure ge-

bildet, aber die Einwirkung muss sehr lange fortgesetzt werden, bei 100° verläuft die Reaction schnell, aber es entsteht dann eine beträchtliche Menge Selenigsäure- und Schwefligsäureanhydrid. Die Selenverbindung hat die Zusammensetzung SeSO_3 . Bei gelindem Erhitzen entweicht das Schwefelsäureanhydrid und Selen bleibt zurück; die Verbindung ist in Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich, beim Verdünnen mit Wasser wird Selen abgeschieden, welches in rauchender Schwefelsäure sich wieder mit dunkelgrüner Farbe löst.

	berechnet:	gefunden:
Se	50 pCt.	47,03 pCt.
SO_3	50 -	50,0 -

0.810 gr. gaben 1,079 BaSO_4 und 0,381 Se, ausserdem 0,030 SeO_2

Tellur wird auch bei niedriger Temperatur durch Schwefelsäureanhydrid zum grossen Theil oxydirt; Schwefel, welcher durch das Anhydrid zuerst blau, dann bräunlich gefärbt wird, wird auch bei 0° allmählig vollständig zu Schwefligsäureanhydrid oxydirt.

Jod löst sich in rauchender Schwefelsäure mit brauner Farbe: durch Einwirkung des Dampfes des Anhydrides erhält man bei niedriger Temperatur zuerst eine breiige Masse, welche nach längerer Einwirkung zu blättrigen Krystallen erstarrt, annähernd von der Zusammensetzung J_2SO_3 . Doch findet auch hierbei eine theilweise Oxydation statt, vielleicht zu Unterjodsäure, und es entsteht Schwefligsäureanhydrid.

33. F. Gutzkow: Ueber ein neues Verfahren bei der Scheidung von Gold und Silber im Grossen.

(Vorgetragen vom Verf.)

Die seit langer Zeit übliche Methode, um bei der Scheidung des Goldes von Silber, Kupfer, Blei u. s. w. mittelst Schwefelsäure das sogenannte „Feinsilber“ darzustellen, besteht bekanntlich darin, aus der verdünnten Lösung der in Schwefelsäure löslichen Metalle das Silber durch metallisches Kupfer niederzuschlagen und die entsilberte Lauge auf Kupfervitriol zu verarbeiten.

Dieses Verfahren hat einige wichtige Uebelstände. Erstens erfordert die Schwerlöslichkeit des Silbervitriols sehr bedeutende Flüssigkeitsmengen und dem entsprechende Gefässe oder ein wiederholtes, Zeit und Geld in Anspruch nehmendes, Digeriren desselben mit der entsilberten Lauge. Zweitens aber — und das ist der wichtigste Einwand — ist man genöthigt, grosse Quantitäten von Kupfervitriol zu fabriciren, von einem Salze, das bei so vielen metallurgischen Operationen jetzt als Nebenproduct gewonnen wird, ohne dass seine Verwendung sich erheblich gesteigert hätte, so dass es häufig nur schwer