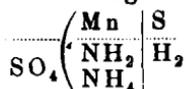


Die Traubenkerne finden in der Praxis des Weinbaubetriebes in der Regel keine Verwerthung, eine technische Verarbeitung derselben auf Oel, das ein gutes Speiseöl sein soll und auf Gerbsäure, von der sie 5—6 % enthalten, würde sich vielleicht verlohnen. Die Gerbsäure der Traubenkerne findet in Verbindung mit Hausenblase Verwendung als treffliches Schönungsmittel für Weine, besonders für feinere Weine, bei welchen gewöhnliche Gerbsäure nicht verwendet werden kann.

132. F. Muck: Ueber eine neue Bildungsweise der Trithionsäure.

(Eingegangen am 9. Mai.)

In Heft II. 1869 der Sitzungsberichte der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde sprach ich bei Gelegenheit der ersten Mittheilung meiner Versuche über Mangansulfid die Vermuthung aus, dass das Auftreten von Schwefelwasserstoff bei Einwirkung von Ammoniumsulfat auf Mangansulfid durch Bildung eines „Manganammoniumsulfats“ vielleicht bedingt sei, etwa in folgender Weise:



Damals hatte ich der gleichzeitigen Entwickelung von Ammoniak keine wesentliche Bedeutung beilegen zu müssen geglaubt, da eine Lösung von Ammoniumsulfat beim Kochen für sich schon Ammoniak entwickelt. Die weitere Untersuchung ergab aber, dass die Einwirkung schon in der Kälte leicht stattfindet und die resultirende Lösung:

- 1) nicht mehr lediglich Sulfat, sondern noch eine andere Säure des Schwefels,
- 2) Mangan und freies Ammoniak in erheblicher Menge enthält, und
- 3) in Berührung mit Mangansulfid, aber nicht ohne dieses, Schwefelwasserstoff und Ammoniak entwickelt, aber *nota bene* kein Ammoniumsulfid enthält.

Die Farbe des rein fleischrothen Mangansulfids geht in eine grau-violette über, und der so gefärbte Körper löst sich in kalter Essigsäure unter Hinterlassung eines schwärzlichen Rückstandes (ein Manganoxyd?), auf welchen ich zurückkommen werde.

Die Lösung giebt die allen Polythionsäuren gemeinsam zukommenden Reactionen, d. h. sie reducirt Chamäleon (unter Ausscheidung von Superoxyd) in beträchtlichem Maasse, fällt aus Kupfersalzen erst nach längerem Kochen Schwefelkupfer, zeigt aber nicht das charakteristische Verhalten der Hyposulfite gegen Kupfersalze beim Kochen und wenn jene in grossem Ueberschuss vorhande .:

Salzsäure und Schwefelsäure bleiben in der Kälte ohne Einwirkung, aber beim Kochen damit entwickelt sich viel Schwefelwasserstoff, und erst nach längerem Kochen scheidet sich Schwefel (gelber) aus. Die Schwefelwasserstoff-Entwicklung, ferner die schwierig und langsam erfolgende Schwefelausscheidung schliessen gleichfalls die unterschweflige Säure — wenigstens die Präexistenz derselben — aus. (Kessler beobachtete bei Einwirkung von Mineralsäuren auf trithionsaure Salze (feste) gleichfalls Schwefelabscheidung und Entwicklung von Schwefelwasserstoff). Folgende Reactionen noch sprechen dafür, dass die gebildete Polythionsäure Trithionsäure ist:

Quecksilberoxydulnitrat — wenig —: bleibend schwarzer Niederschlag.

Quecksilberoxydulnitrat — viel —: schwarzer Niederschlag, nach kurzer Zeit rein weiss werdend.

Quecksilbercyanid: anfangs kein Niederschlag, dann ein Gemenge von einem schwarzen und gelben.

Silbernitrat: weisser Niederschlag, welcher rasch gelb, dann schwarz wird.

Die Indifferenz der Lösung gegen Säuren in der Kälte gab mir Hoffnung, mittelst Chamäleon die Trithionsäure zu Schwefelsäure oxydiren, und so aus dem verbrauchten Permanganat die Menge der vorhandenen Trithionsäure berechnen und solche bei gleichzeitiger Bestimmung allen in der Flüssigkeit enthaltenen Schwefels auch quantitativ constatiren zu können.

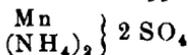
Gleiche Volumina einer Lösung, die durch längeres Digeriren von Mangansulfid mit Ammoniumsulfat erhalten war, enthielten:

genau äquivalente Mengen	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Mangan} = 0.6855 \text{ Grm.} \\ (\text{NH}_4)_2\text{O} = 0.6445 \text{ " } \\ \text{Schwefel} = 5.3220 \text{ " } \\ \text{Sauerstoff} = 0.0254 \text{ " } \end{array} \right.$	Diese Zahlen sind die Mittel aus mehreren sehr gut übereinstimmend erhaltenen.
(Gesamtmenge)		
(dem verbrauchten Permanganat entsprechend)		
		Der Mangan war als Pyrophosphat (Gibbs), das Ammoniak mit titrirter Säure bestimmt worden.

Die kleine Menge zur Oxydation der Thionsäure verbrauchten Sauerstoffs zeigt, das relativ sehr wenig Trithionsäure gebildet war, trotz Anwendung vielen Schwefelmangans. Die Fehler, mit welchen eine Schwefelbestimmung bei so grossen Mengen Baryumsulfates behaftet ist, müssen darauf verzichten lassen, auf diesem Wege die erzeugte Thionsäure als gerade Trithionsäure quantitativ zu constatiren.

Eine Isolirung von trithionsaurem Salz durch fractionirte Krystallisation ist schon wegen der überaus grossen Leichtigkeit, mit welcher Trithionate unter Schwefelabscheidung in Sulfate übergehen, wohl

kaum je zu erhoffen. Aus der durch Eindampfen concentrirten Lösung krystallisirt zunächst das röthliche Doppelsulfat



(unter Schwefelabscheidung), dann Ammoniumsulfat aus.

Die Bildung der Trithionsäure durch die angeführten Reactionen als genügend bewiesen angenommen, sind bei Erklärung des stattfindenden Vorganges — wie ich es mit empirischen Formeln einweisen versuche — folgende Fragepunkte zunächst in's Auge zu fassen:

- I. Wie ist die Entwicklung von Ammoniumsulfid resp. von Schwefelwasserstoff und Ammoniak zu erklären?
- II. Wie die Entwicklung von Ammoniumsulfid-Dämpfen, während die Flüssigkeit selbst keine Spur davon enthält?
- III. Wie die frappante Graufärbung des Schwefelmangans?
- IV. Entsteht das Trithionat des Mangans oder des Ammoniums, oder Beider?

Wenn auch Mangan aus Lösungen, welche sehr viel Ammoniak-salze enthalten, nicht allein durch Ammoniak nicht, sondern auch unter Umständen durch Schwefelammonium schwierig gefällt wird, so ist doch die Annahme bedenklich, dass Mangansulfid sich in Ammoniumsulfat unter Bildung von Mangansulfat und Ammoniumsulfid

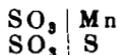


Da nun nachweislich nur bei Gegenwart von Mangansulfid aus der Flüssigkeit Ammoniumsulfid abdunstet, aber nicht darin vorhanden ist, so muss aus einem Theil, wenigstens des gelösten Mangans Mangansulfid regenerirt werden, und mit dem Auftreten von Ammoniumsulfid die Bildung von Trithionat und freiem Ammoniak in nächstem Zusammenhang stehen. Mangansulfat endlich kann lediglich sekundäres Erzeugniss sein.

Ammoniumtrithionat, Ammoniak und Manganoxydul (welches wahrscheinlich die Bildung des erwähnten grau violetten Körpers bedingt) bilden sich vielleicht in folgender Weise:



1 Mol. trithionsaures Ammonium aber enthält die Elemente von 2 Mol. SO_3 und 1 Mol. $(\text{NH}_4)_2 \text{S}$: $\begin{array}{c} \text{SO}_3 \mid (\text{NH}_4)_2 \\ \text{SO}_3 \mid \text{S} \end{array}$, ebenso wie 1 Mol. Mangantrithionat die Elemente von 2 Mol. SO_3 und 1 Mol. MnS :



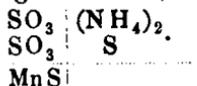
Durch diese Betrachtungsweise findet also die Bildung von trithionsaurem Salz, sowie auch das Auftreten von Schwefelwasserstoff

und Ammoniak, ferner auch die Entwicklung von Ammoniumsulfid bei Gegenwart von Mangansulfid eine mögliche Deutung.

Die Thatsache, dass äquivalente Mengen Ammoniak und Mangan in Lösung sich befinden, schliesst die Annahme aus, dass Mangantrithionat in der gleichen Weise gebildet wird, wie das Ammoniumsulfid, da in solchem Falle die doppelte Menge freien Ammoniaks auftreten müsste, nämlich:



Es scheint also in der That, dass das Mangantrithionat durch Austausch von Mn gegen $(\text{NH}_4)_2$, resp. MnS gegen $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ in oben angedeuteter Weise gebildet wird, nämlich:



Abgesehen von der Schwierigkeit, oder sogar sehr zweifelhaften Möglichkeit, das eingangs erwähnte Manganammoniumsulfid zu isoliren, ist die Annahme eines solchen zur Erklärung der stattfindenden Vorgänge meines Erachtens gar nicht nothwendig. Zusätzlich bemerke ich, dass bei Einwirkung von Ammoniakflüesigkeit auf Mangansulfid kein Ammoniumsulfid gebildet wird. Die dabei entstehende goldgelbe Flüssigkeit enthält wahrscheinlich ebenfalls eine Polythionsäure, und giebt höchst eigenthümliche Reactionen, über welche ich mir spätere Mittheilung vorbehalte.

133. A. Bauer: Ueber einige Legirungen.

(Aus den Sitzungs-Ber. der k. k. Akademie zu Wien; eingesandt vom Verf.)

Wie ich vor kurzem*) mitgetheilt habe, geht das Blei mit dem Platin eine bestimmte chemische Verbindung ein, welche nach der Formel Pt Pb zusammengesetzt ist.

Diese Verbindung kann leicht in grösserer Menge und unter Vermeidung der gleichzeitigen Bildung von fein vertheiltem Platin (auf die ich in meiner früheren Abhandlung aufmerksam gemacht babe, und welche hauptsächlich die Ursache war, dass man nur geringe Mengen der reinen Verbindung, Bleiplatin, darstellen konnte) bereitet werden, wenn man folgendermassen verfährt:

Man schmilzt das Platin mit einem kleinen Ueberschuss von Blei unter einer Decke von Boraxglas zusammen, was leicht und unter lebhafter Feuererscheinung erfolgt, lässt hierauf den Tiegel mit dem Metallgemisch sehr langsam, etwa durch Umgeben des Tiegels mit heisser

*) Diese Berichte III, 836.