

leküle Krystallwasser fallen, doch entscheiden wir uns für 2 Moleküle (ber. 8.71 pCt., gef. 7.52 pCt.).

Saures Hydrobromat: $C_{19}H_{24}N_2O \cdot 2HBr$. Die Verbindung ist wasserfrei. Man erhält dieselbe analog der Darstellung des sauren Hydrochlorates. Die Krystalle bilden weisse, spröde, nadel-förmige Prismen, welche sich in Wasser leicht, aber schwer in starkem Weingeist lösen.

Tartrat: $2(C_{19}H_{24}N_2O)C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Man erhält das Salz durch Neutralisiren der freien Base mit der berechneten Menge Weinsäure leicht in nadligen Prismen, welche in Wasser leicht löslich sind und der entsprechenden Cinchoninverbindung gleichen (ber. für 2 Moleküle Krystallwasser 4.62 pCt., gef. 4.28 pCt.).

Sulfocyanat: $C_{19}H_{24}N_2O \cdot CNSH$. Dasselbe ist wasserfrei. Man kann die Verbindung aus allen vorhergehenden Salzen erhalten, indem deren wässrige Lösung mit Sulfocyanalkaliumlösung vermischt wird. Nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt, erhält man lange Nadeln, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer, in concentrirter Sulfocyanalkaliumlösung fast nicht löslich sind.

Wir hoffen bald in der Lage zu sein, die vorstehenden Angaben zu ergänzen, und werden bei dieser Gelegenheit auch die Produkte beschreiben, welche durch Einwirkung von Brom auf die Base gebildet werden.

Fabbricca Lombarda di prodotti chimici bei Mailand, 24. Febr. 1881.

87. August Bernthsen: Ueber die Zusammensetzung des unterschwefligsauren (hydroschwefligsauren) Natrons ¹⁾.

[4. Mittheilung aus dem Privatlaborium von A. Bernthsen in Heidelberg.]
(Eingegangen am 1. März.)

Vor einiger Zeit theilte ich in diesen Berichten ²⁾ eine Methode zur quantitativen Bestimmung des unterschwefligsauren Natrons mit, welche auf der Entfärbung ammoniakalischer Kupfersulfatlösung unter Anwendung von Indigcarmin als Indicator beruht. Nach der Formel $NaHSO_2$ für das unterschwefligsaure Natron, welche Schützenberger ³⁾ aufgestellt hat, entsprechen je zwei Moleküle $CuSO_4 + 5aq$ einem Molekül genannten Salzes.

Da ich letzteres nicht rein oder auch nur annähernd rein darstellen konnte, bemühte ich mich, seine Zusammensetzung auf anderem

¹⁾ Mit Roscoe bezeichne ich jetzt das hydroschwefligsaure als „unterschwefligsaures“ Natron, das frühere „unterschwefligsaure Natron“ als „thioschwefelsaures Natron“, weil die Berechtigung der Bezeichnung „hydroschweflige Säure“ durch das Mitzutheilende wegfällt.

²⁾ Diese Berichte XIII, 2277.

³⁾ Comptes rendus 69, 196.

Wege zu stützen, als dies von Schützenberger geschehen ist. Ich setzte zur rohen, durch Einwirkung von Zink auf saures schwefligsaures Natrium entstandenen Lösung überschüssiges Barytwasser zur Entfernung der schwefligen Säure und Schwefelsäure, so dass die Lösung nur noch Hyposulfit (und event. Thiosulfat) enthalten sollte.

Die Analyse derselben nach unten anzudeutendem Verfahren gab Zahlen, welche für die unterschweflige Säure die Oxydationsstufe SO zu erweisen schienen. Dieses Resultat wurde indess unbrauchbar, als in der Lösung — durch secundäre Reaktion entstandener — Schwefelwasserstoff sich nachweisen liess.

Die Verwendung von Chlorbaryum statt Barytlösung schloss letztere Complication aus. In der Hyposulfitlösung waren, wie durch sorgfältige Versuche festgestellt wurde, nach Chlorbaryumzusatz nur die salzsauren und unterschwefligsauren Salze des Natriums, Baryums und Zinks vorhanden. Die Menge des zunächst gebildeten thio-schwefelsauren Salzes war so gering, dass sie ausser Betracht bleiben konnte.

Das unterschwefligsaure Salz wird nun in verdünnter Lösung, wie Versuche zeigten, durch Jod in schwefelsaures Salz verwandelt. Durch neuen Chlorbaryumzusatz u. s. w. wird dessen Menge bestimmt. Ferner wird die Menge Jod, welche unter Luftabschluss hierzu verbraucht wird, unter sorgsamer Ausschliessung jeder Fehlerquelle bestimmt. Es zeigt sich dann, dass ein Atom Schwefel als Hyposulfit drei Atome Jod zur Bildung von Schwefelsäure verbraucht. Mithin wird das (unbekannte) Anhydrid der unterschwefligen Säure, d. h. die Oxydationsstufe des Schwefels in derselben, durch die Formel S_2O_3 ausgedrückt.

Dasselbe Resultat ergibt sich noch auf anderem Wege. Aus der Menge zu Kupferoxydulsalz reducirter ammoniakalischer Kupferlösung, durch welche die unterschweflige Säure zu schwefliger Säure (unter den Versuchsbedingungen nicht weiter) oxydirt wird, berechnet sich, dass auf je zwei Atome Schwefel des Hyposulfits zwei Moleküle $CuSO_4 + 5aq.$, d. h. ein Atom Sauerstoff zur Bildung von Schwefligsäure erfordert werden, nach der Formel $S_2O_3 + O = 2SO_2$.

Endlich lässt sich durch quantitative Bestimmung sämtlicher oben genannten in Lösung befindlichen Substanzen (Schwefel, Chlor, Natrium, Baryum, Zink), welche (wie Zusatz von Barytwasser unter Luftabschluss zeigt) als neutrale Salze zugegen sind, berechnen, wie viel Atome Schwefel auf 1 Atom (nicht an Chlor gebundenen) Natriums kommen. Es ergibt sich dies Atomverhältniss als das von 1S:1Na.

Die einfachste Formel für das unterschwefligsaure Natron ist demnach die folgende: SO_2Na .

Eine Bestimmung etwaigen Krystall- oder Constitutionswassers ist nach dieser Methode natürlich nicht ausführbar. Die verdoppelte Formel $S_2O_4Na_2$ scheint mir wegen des durchgängig zweibasischen Charakters der Sauerstoffsäuren des Schwefels die wahrscheinlichste Molekularformel des Salzes zu sein.

Seine Bildung wird nunmehr durch folgende Formel ausgedrückt:
 $Zn + 4NaHSO_3 = ZnSO_3 + Na_2SO_3 + Na_2S_2O_4 + 2H_2O$.

Die in der vorigen Mittheilung gegebenen Zahlen für die Herstellung von Normalkupfersulfat- oder -Indigolösungen bedürfen daher einer naheliegenden Abänderung. Die aus der Kupfertitrirung folgenden Procentzahlen einer Lösung u. s. w. an Hyposulfit werden fast genau, am Thiosulfatschwefel genau doppelt so gross, als nach der Formel $NaHSO_3$ sich ergeben hätte. Nicht 10—20 pCt., sondern 20—40 pCt. reines unterschwefligsaures Natron sind daher in den dargestellten Präparaten enthalten.

Die specielle Beschreibung der Versuche, die in drei Versuchsreihen jedesmal doppelt ausgeführten Analysen, sowie eine Reihe weiterer, auf Analyse und Herstellung von unterschwefligsaurem Natron bezüglicher Untersuchungen sind in einer der Redaktion der Annalen zugesandten Abhandlung enthalten.

88. Clemens Zimmermann: Untersuchungen über Uran: Alkaliuranate.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 2. März.)

Die bisher bekannten uransauren Salze oder Uranate sind mit Ausnahme zweier von Drenkmann¹⁾ dargestellter, krystallisirter Verbindungen, welchen den Analysen zufolge die Formeln $6U_2O_3, K_2O + 6H_2O$ resp. $3U_2O_3, Na_2O$ zukommen, amorphe Körper meistens von der Zusammensetzung $U_4O_7M_2$ ($U = 120$) oder $U_3O_7M_2$ ($U = 240$). —

Es gelang mir einerseits ein schön krystallisirtes Kalium- und Natriumuranat, welches unter Zugrundelegung des Atomgewichtes 240 für Uran den Dichromaten entspricht, andererseits ein normales krystallisirtes Lithiumuranat analog den neutralen Chromaten zusammengesetzt, darzustellen.

Es seien hier kurz die Darstellung dieser Uranate und ihre Haupteigenschaften mitgetheilt; eine ausführlichere Abhandlung soll anderwärts veröffentlicht werden. —

¹⁾ Zeitschrift für d. ges. Naturw. 17, 148 ff.