

Die Untersuchung wird mit Rücksicht auf die Trennung der VI. und IV. Gruppe mit Schwefelwasserstoff weiter fortgesetzt und quantitativ untersucht werden, da möglicherweise das Mitfallen der Metalle der IV. Gruppe auf der Bildung von unlöslichen Sulfosalzen beruhen kann und daher ein Interesse hat.

Prag, im August 1883.

379. Lud. Storch: Löslichkeit der Metalle der IV. und V. Gruppe bei Gegenwart von jenen der VI. Gruppe in Schwefelalkalien.

(Eingegangen am 8. August.)

Die von Debray¹⁾ in den Compt. rend. gemachte Mittheilung über die, allerdings schon bekannte²⁾ Löslichkeit des Kupfers in Sulfo-molybdaten veranlasst mich zur Veröffentlichung folgender vorläufiger Notiz.

Ausser in den Sulfoarsenaten und Sulfostannaten, was schon von Wöhler beobachtet worden ist, ist das Kupfer auch noch in den Sulfowolframaten und Sulfovanadinaten, in geringer Menge in den Sulfoantimonaten löslich. Die Löslichkeit ist eine bedeutende, gleichviel ob man sich des Natriumsalzes oder des Ammoniumsalzes der erwähnten Sulfosäuren bedient; dieselbe wird jedoch erhöht, wenn man die Kupferoxydulsalze an Stelle der Oxydsalze benutzt.

Aus einer grösseren Zahl von Versuchen, deren quantitative Untersuchung noch aussteht, und über die später ausführlicher berichtet werden soll, ergibt sich, dass einige der Metalle, die aus ihren Lösungen durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium als Sulfide gefällt werden, eine ganz merkliche Löslichkeit in den Sulfosalzen zeigen. Dies gilt vor allem bezüglich des Eisens, Quecksilbers und Cadmiums. Beim Cadmium scheinen die höher geschwefelten Sulfosalze, speciell die höher geschwefelten Sulfostannate, stärker lösend zu wirken.

Verfährt man bei den Versuchen derart, dass man eine verdünnte Metallsalzlösung in die Lösung des Sulfosalzes einträgt, so bleiben die Lösungen entweder klar oder werden colloidal, manchmal setzen sich auch, wenn die Sättigung zu weit gegangen ist, nach längerem (12 bis 24 stündigem) Stehen Niederschläge ab, welche ein Sulfosalz des Metalles darstellen, das sich zuvor in Lösung befand. So z. B. erhält man bei Behandlung von durch Fällung von Eisenchlorid mit molybdänsaurem Ammonium bereiteten Eisenmolybdänat mit Schwefel-

¹⁾ Compt. rend. 96, 1616.

²⁾ H. Rose, Handbuch, Bd. II, 359.

ammonium eine grüne Lösung, welche nach kurzer Zeit einen Niederschlag giebt, der mit Schwefelammonium oder mit Alkohol gewaschen werden konnte. Derselbe ist in reinem Wasser mit rother Farbe löslich und stellt, wie schon Berzelius zeigte, das Eisensulfomolybdänat dar.

Im Allgemeinen stimmte die Löslichkeit der verschiedenen Metalle in den Sulfosalzen der Alkalien mit der Löslichkeit der Sulfosalze der ersteren, wie sie von Berzelius, Rammelsberg und anderen untersucht worden sind, überein, doch liegen einmal über die Sulfostannate der schweren Metalle keine ausführlichen Angaben vor; ferner glaube ich zu der Annahme berechtigt zu sein, dass in manchen Fällen die näheren Umstände, besonders mit Rücksicht auf die quantitativen Trennungen mit Schwefelalkalien, jedenfalls nicht genügend untersucht worden sind.

Ich behalte mir vor in einer nächsten Mittheilung über wegen des Semesterschlusses unabgeschlossen gebliebene Versuche über die Sulfosalze der schweren Metalle und deren Löslichkeit zu berichten.

Prag, im August 1883.

380. Karl Mainzer: Ueber die Spaltungsverhältnisse gemischter aromatischer Schwefelharbstoffe durch Säuren.

(Eingegangen am 9. August.)

Wie ich früher¹⁾ mitgetheilt habe, werden eine Reihe von gemischten aromatischen Schwefelharbstoffen beim Erhitzen mit Salzsäure so zersetzt, dass jeweilen zwei Senföle und zwei Amine entstehen.

Als wünschenswerth erschien, die Spaltungsversuche auch auf noch andere ähnliche Schwefelharbstoffe auszudehnen, um so sicher festzustellen, ob die erwähnten Reaktionsverhältnisse wirklich durchgehender Art sind oder aber auch Ausnahmen stattfinden.

Ich hielt mich bei diesen weiteren Versuchen an das neue Verfahren von A. W. Hofmann²⁾, aromatische Schwefelharbstoffe unter Benutzung von Phosphorsäure auf Senföle zu verarbeiten.

Zuerst habe ich, um mit den Besonderheiten des Hofmann'schen Verfahrens vertraut zu werden, einige schon bekannte Senföle dargestellt.

Auf einen Gewichtstheil Schwefelharbstoff wurden durchweg, nach Vorschrift, ungefähr $2\frac{1}{2}$ Gewichtstheile einer Phosphorsäure von 62—63 pCt. Anhydridgehalt angewandt.

¹⁾ Diese Berichte XV, 1412.

²⁾ Diese Berichte XV, 985.