

351. Th. Salzer: Ueber eine neue Bildungsweise der sogenannten Pentathionsäure.

(Eingegangen am 15. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unterschweflige Säure zerfällt bekanntlich alsbald nach Abscheidung aus ihren Salzen in Schwefel und schweflige Säure; dass diese Zersetzung vollständig erfolgt, ist unter den gebotenen Vorsichtsregeln leicht mittels Jodlösung nachzuweisen, indem eine Natriumthiosulfatlösung nach ihrer Zerlegung die doppelte Menge Jod bindet als vorher. (Früher habe ich schon bemerkt, dass die Normallösung dieses Salzes deshalb scheinbar stärker werden kann: Verhandlungen der Naturforscher-Versammlung in Strassburg 1885.) Diese Zersetzungsweise kann dadurch, dass vorher eine sehr geringe Menge arsenigsaures Kalium zugefügt wird, mehr oder weniger vollständig verhindert werden. Giebt man z. B. zu 10 ccm Zehntelnormal-Natriumthiosulfatlösung einen Tropfen Kaliumarsenitlösung, welche 1 pCt. Arsenitrioxyd enthält, (also etwa 400 Mol. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ auf 1 Mol. As_2O_3) und dann Salzsäure im Ueberschuss, so wird die Flüssigkeit nur schwach getrübt und riecht nicht nach schwefliger Säure, sondern schwach nach Schwefelwasserstoff; erst nach längerer Zeit fällt Schwefelarsen, mit wenig Schwefel gemischt, nieder. Die filtrirte Flüssigkeit verhält sich gegen Reagentien wie eine Auflösung von Pentathionsäure, welche etwas schweflige Säure enthält: sie wird durch Kalilauge getrübt, entfärbt nur noch sehr wenig Jodlösung und giebt mit Baryumnitrat Anfangs keinen Niederschlag; wird sie einige Zeit der Luft ausgesetzt, so büsst sie die Reaction auf Jod ein, wird aber dann durch Baryumnitrat sofort gefällt.

Die Streitfrage, ob Pentathionsäure eine eigene Oxydationsstufe des Schwefels oder ob sie nur eine Auflösung von Schwefel in Tetrathionsäure ist¹⁾, muss ich hierbei unberührt lassen, da mir ein näheres Eingehen auf den Gegenstand, wie Darstellung und Analyse der Salze nicht möglich ist; doch dürfte die auf angegebene Weise gewonnene Flüssigkeit zur Entscheidung der Frage geeigneter sein als jene, welche durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure erhalten wird. Die Umsetzung erfolgt hier offenbar nach der Gleichung:



so dass also das Verhältniss vom Schwefel zu der event. gebildeten Tetrathionsäure stets gleich bleiben muss. Vermuthlich kann das Zerfallen eines kleinen Theils der unterschwefligen Säure in Schwefel und schweflige Säure durch Einhalten bestimmter Verhältnisse ganz vermieden werden; durch Anwendung grösserer Mengen arseniger Säure

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 207, 213.

kommt man aber nicht zu diesem Ziel. Die Wirkung dieser Säure kann ja nicht wohl auf einer Entziehung der Elemente des Wassers beruhen, dürfte vielmehr durch die Bildung gewisser Zwischenproducte ($As_2O_3S_2$?) ihre Erklärung finden.

Worms, den 10. Juni 1886.

352. Th. Salzer: Ueber Ferrocyanammoniumcalcium.

(Eingegangen am 15. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die neutralen Lösungen der Ammonium- wie Calciumsalze werden bekanntlich durch Ferrocyankalium nicht gefällt, da sowohl Ferrocyanammonium wie Ferrocyancalcium löslich ist. Bei einer Untersuchung von Chlorammonium machte ich jedoch die Beobachtung, dass die concentrirte Lösung dieses Salzes durch Ferrocyankalium getrübt resp. krystallinisch gefällt wird, wenn es, wie häufig der Fall, durch Chlorcalcium verunreinigt ist. Je concentrirter die Chlorammoniumlösung, desto geringer kann die Calciummenge sein, welche auf diese Art nachweisbar ist. Der Niederschlag enthält ausser Cyan und Eisen noch Calcium und Ammonium, dürfte also wohl $Fe(NH_4)_2CaCy_6$ sein, wenn er constante Zusammensetzung hat.

Magnesium-, nicht aber Baryumsalze, verhalten sich in dieser Beziehung ähnlich den Calciumsalzen.

Worms, den 10. Juni 1886.

353. Martin Lange: Neue Synthese gemischter Azofarbstoffe aus aromatischen Diaminen.

(Eingegangen am 16. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit hat O. Wallach ¹⁾ eine Methode zur Darstellung gemischter Azokörper aus aromatischen Diaminen gegeben. Derselbe ging dabei von der Monoacetylverbindung des Toluylenmetadiamins aus, diazotirte dieselbe, combinirte dann mit Phenol, entfernte durch Kochen mit Salzsäure die Acetylgruppe, diazotirte abermals und combinirte mit einem weiteren Molekül eines Phenols.

¹⁾ Diese Berichte XV, 2825.