

666. Rud. Weber: Ueber Verbindungen von seleniger und arseniger Säure mit Schwefelsäure-Anhydrit, sowie über dessen Isolirung.

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn A. W. Hofmann.)

Im Anschlusse an meine früheren Untersuchungen über Schwefelsäure-Anhydrit und dessen Verbindungen¹⁾ theile ich Folgendes mit.

A. Selenigesäure und Schwefelsäure-Anhydrit.

Trockene Selenigesäure verbindet sich leicht mit Schwefelsäure-Anhydrit, wenn beide Körper in einer abgeschmolzenen Glasröhre gelinde erwärmt werden. Ein Ueberschuss von Anhydrit nimmt die entstandene Verbindung leicht auf, und durch gelindes, vorsichtiges Erwärmen über den Siedepunkt des Anhydrits lässt sich der ungebundene Theil leicht davon abdestilliren.

Zur Darstellung der Verbindung wählte ich eine an dem einen Ende zugeschmolzene, knieförmig gebogene Glasröhre von 5 bis 8 mm Weite, goss sorgfältig rectificirtes Anhydrit hinein, schmolz sodann zu und trieb durch gelindes Erwärmen reinstes Anhydrit in den anderen Schenkel über.

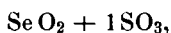
Nachdem durch Abkühlen das destillirte Anhydrit zum Erstarren gebracht war, sprengte ich den unteren Theil des Rohrschenkels, aus welchem destillirt worden, und der Partikel unreinen, hydratischen Rückstandes enthielt, ab. Nun schüttete ich trockene, gewogene Selenigesäure hinzu und zog das offene Rohrende zu einer nach unten gekrümmten Spitze aus.

Durch Erwärmung des Rohres in einem Wasserbade schmolzen beide Körper leicht zusammen. Den für die Bildung des Körpers erforderlichen Ueberschuss des Anhydrits entfernte ich in der Weise, dass ich die Spitze des leeren Schenkels abbrach und den anderen Schenkel während einer Dauer von 15 bis 20 Minuten in einem Wasserbade auf 60—70° erwärmte. Ich fing das abtropfende Anhydrit in einem Gläschen auf, das mit einem über die Spitze geschobenen Kork angeschlossen war. Wenn nichts mehr abdestillirte, entfernte ich mittelst einer Flamme die am leeren Glasschenkel anhaftenden Anhydrittheile und wog nun das mit einer Kappe verschlossene Knierohr. Durch Auflösen der Verbindung und Rückwägen des Rohres lässt sich die Zusammensetzung des Körpers ermitteln, welche sich durch folgende Zahlen ausdrückt:

Angew. Seleniges.	Verbindung.	Sel. Säure in pCt.
0.997	1.730	57.63
0.625	1.090	57.34

¹⁾ Pogg. Ann. 159 S. 313.

Diese Zahlen, führen zu der Formel



welche erfordert:

SeO ₂	57.98 pCt.
SO ₃	42.02 »

Die so erhaltene Verbindung ist leicht schmelzbar und bildet beim Erstarren sehr schöne Krystalle. Sie wird durch stärkeres Erhitzen schon bei 100° zersetzt; Anhydrit verflüchtigt sich dabei. Durch Wasser wird sie unter heftiger Reaction zerlegt.

B. Arsenige Säure und Schwefelsäure-Anhydrit.

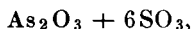
Wenn man dem obigen Verfahren analog bei Anwendung von arseniger Säure operirt, indem man letztere pulverförmig in den offenen Schenkel des Anhydrit enthaltenden Knierohrs einträgt, so erhält man beim Erwärmen leicht die mit einem Ueberschusse des Anhydrits noch vermischte Verbindung. Durch Erwärmen des besetzten Schenkels im Wasserbade lässt sich überschüssiges Anhydrit (das man wieder aus der Rohrspitze in ein Glasröhrchen abtropfen lässt) entfernen.

Je nach dem Grade der Erwärmung lassen sich hierdurch zwei Verbindungen isoliren; erwärmt man nämlich nur auf etwa 60°, so lange bis nichts mehr übergeht, so resultirt eine bestimmte, an Anhydrit reichere Verbindung (a), welche durch Erhitzen auf 100° unter Abgabe von Schwefelsäureanhydrit, in die zweite (b) übergeht.

a) Folgendes sind die analytischen Data bezüglich der bei 60° resultirenden Verbindung.

arsenige Säure	Verbindung	arsenige Säure in pCt.
1.583	5.228	30.27
0.467	2.230	29.01
1.320	4.525	29.17

Diese Werthe führen zu der Formel



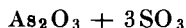
welche erfordert

As ₂ O ₃	29.21 pCt.
SO ₃	70.79 »

b) Beim Erhitzen des Rohres auf 100° entsteht die gleichfalls stabile, weniger Anhydrit enthaltende Verbindung, deren Zusammensetzung aus den analytischen Daten:

arsenige Säure	Verbindung	arsenige Säure in pCt.
0.631	1.436	44.00
1.320	2.924	45.14

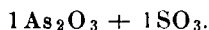
sich ergibt, welche zu der Formel



führen. Sie erfordert

As ₂ O ₃	45.19 pCt.
SO ₃	54.81 »

Diese Körper haben eine durchaus andere Zusammensetzung als die von Reich 1863 in den Ofenkanälen der Freiburger Hüttenwerke aufgefundene Verbindung von



C. Isolirung des Anhydrits.

Vor längeren Jahren habe ich eine Versuchsreihe publicirt, welche darauf abzielte zu ermitteln, ob verschiedene, allotropische Modificationen des reinen Anhydrits bestehen, oder ob nicht sehr geringe Beimischungen von Hydrat auf die physikalischen Eigenschaften, auf die Schmelzbarkeit dieses merkwürdigen Körpers influiren.¹⁾ Ich habe damals schon gezeigt, wie durch höchst vorsichtig geleitete Destillation des sorgfältigst vorgereinigten Anhydrits (in einer zugeschmolzenen knieförmigen Glasröhre) dasselbe unter den günstigsten Operationsumständen als eine tropfbare Flüssigkeit zu erhalten ist, welche erst bei ca. 15° erstarrt und dann zu einer ätherartigen Flüssigkeit wieder aufthaut, während bei geringeren Vorsichtsmassregeln, z. B. bei etwas höherer Destillationstemperatur, Producte erhalten werden, aus denen sich nach dem Abkühlen, sowie beim längeren Aufbewahren, Partien des weissen, nicht schmelzenden Körpers abscheiden. Ich habe solche Präparate seit mehr denn 8 Jahren aufbewahrt; sie haben den beschriebenen Zustand behalten.

Auf Grund dieser Beobachtungen sprach ich schon damals die Ansicht aus, dass das durchaus reine Anhydrit durch Erkalten, sowie durch Aufbewahren keine Modification seines physikalischen Zustandes, keine Aenderung seines Schmelzpunktes erfährt. Ich habe aber damals bereits ausdrücklich betont, dass schon minimale Quantitäten von Hydrat, wie eben bemerkt, Anlass dazu geben, dass in solchem verflüssigten Anhydrit nach dem Erstarren, zunehmend mit der Zeitdauer, solche unschmelzbaren Partikel sich absetzen, dass sogar bei mehr Hydrat die ganze Masse zu einem porzellanartigen Körper sich gestalten kann. Schon die beim Abschmelzen der Röhren eindringende Feuchtigkeit bedingt solche Erscheinungen.

Ich habe zur Darstellung eines flüssig bleibenden Anhydrits ein knieförmiges Glasrohr verwendet, in dessen einen Schenkel ich sorgfältigst rectificirtes Anhydrit brachte und durch höchst vorsichtig geleitete Destillation bei 50 — 55° nun jenes ätherartig flüssige Destillat erhalten konnte, das sich jahrelang ohne Veränderung aufbewahren, nach dem Erstarren wieder klar wiederaufthauen und die Bildung von Modificationsproducten nicht erkennen liess. Als selbst das Rohr in einem Kohlensäurebade längere Zeit erkaltet wurde, zu welchen Versuchen Herr Dr. Kunheim freundlichst mir Gelegenheit gab, zeigte

¹⁾ Pogg. Ann. 139, S. 480.

sich keinerlei auf die Bildung von Modificationen deutende Veränderung. Desgleichen blieb beim Erhitzen auf 110° der Molekularzustand unverändert. Dagegen wird, wie bemerkt, durch Feuchtigkeitsspuren dieser Einfluss geübt. So erstarrt auch das reine Anhydrit, wenn man es in den anderen, die hydratischen Rückstände enthaltenden Destillationsschenkel zurückgiesst. Deshalb bietet dann auch das Abschmelzen Schwierigkeit, zumal das so flüchtige Anhydrit die Röhre dabei leicht aufbläst. Durch Einschaltung enger, unter 1 mm weiter, dickwandiger Zwischenstücke, die sich beim Abschmelzen leichter schliessen, vermindert man diese Gefahr. So gelang es, als vor ca. 2 Jahren Herr Dr. Schüler mich mit seiner Mitwirkung erfreute, ein Präparat herzustellen, das nur geringe Mengen jener flockigen Masse suspendirt enthält.

Bei diesen vielfach wiederholten Arbeiten nahm ich mehrfach wahr, dass an der Schmelzstelle die Bildung eigenthümlicher Krystallmassen, und zwar namentlich bei den schlechten, mit Alkali übersetzten Gläsern sich vollzieht.

Es scheint einerseits eine solche leicht schmelzbare Glaswandung nicht den nöthigen Abschluss zu gewähren; auch ein Angriff der an Alkali überreichen Glassubstanz scheint sich zu vollziehen. Hierauf deuten die eigenartigen, ich glaube, dem gewöhnlichen Anhydrit doch fremdartigen Krystallbildungen. Ich vermurthe, dass sich die achtfach übersauren Alkalisalze, wie ich sie zuerst aufgefunden und vor 2 Jahren in diesen Berichten beschrieben habe, entstehen. Auch mögen sich eigenthümliche Silikatverbindungen bilden. Ich behalte es mir ausdrücklich vor, dieses von mir beobachtete Verhältniss zum Gegenstande einer eingehenden Untersuchung zu machen.

Von grosser Wichtigkeit für das Gelingen zur Darstellung obigen reinsten Anhydritpräparats ist die möglichste Reinheit des Destillationsmaterials. Kleine Mengen von Anhydrit erhöhen nämlich bedeutend seinen Siedepunkt, und in den heisseren Dämpfen verdunsten dann auch die schädigenden Mengen des Hydrats.

Ich betone, dass einer der Hauptfactoren für das Gelingen überhaupt die möglichste Reinheit des Vorproductes ist.

Ich habe nun, um das Material vorzubereiten, das Anhydrit höchst sorgfältig fractionirt destillirt, habe nur die flüchtigsten Destillationsproducte in das Knierohr gebracht; aber beim Eingiessen zieht es leider immerhin leicht schädigende Feuchtigkeit an. Diese Umstände leiteten mich auf den Gedanken, zur Bindung der Hydratresidua hydratbindende Agentien in das Destillationsrohr gleichzeitig einzuschmelzen.

Ich versuchte zuerst geschmolzene Borsäure, auch trockene Alkalisulfate ohne Erfolg; dann ging ich zu dem Phosphorsäureanhydrit über, mit welchem es mir früher schon gelungen ist, das Anhydrit der

Salpetersäure aus deren Monohydrat auszuscheiden, das, wie bekannt, auch Schwefelsäurehydrat zerlegt.

Phosphorsäureanhydrid hat nun bereits Schultz-Sellack¹⁾ bei seinen Arbeiten benutzt, hat die Anhydritdämpfe damit in Berührung gebracht. Seinen Arbeiten über die Modificationen liegt ein solches Product zu Grunde.

Es erschien mir, als sei diese Art der Wirkung eine nicht ausreichende, vielmehr erachtete ich es für geboten, dass die Phosphorsäure während längerer Zeit auf das verflüssigte Anhydrid einwirkt. Ich schmolz die Phosphorsäure in das Destillationsrohr mit ein, brachte sie umhüllt von einem dünnen, offenen Glasrohr, auch von Platinblech, am einfachsten aber in Gestalt von Presscylinderchen ein, die sich durch Eindringen des Phosphorsäureanhydrid in Glasröhrchen, dann durch Ausstossen bilden. Ich legte dabei den offenen Schenkel des Destillationsrohres horizontal, schmolz in dieser Lage die Oeffnung ab, so vorsichtig, dass nicht Phosphorsäureanhydrid an die enge Verbindungsröhre gelangt.

Mein Destillationsapparat setzt sich zusammen aus einem cylinderförmigen 8—10 mm weiten, unten zugeschmolzenen etwa fingerlangen Rohre, oben daran angeschlossen ein dickwandiges, etwa 1—1.5 mm weites Rohr, welches gebogen und mit dem Destillationsschenkel, den ich ca. 300 mm lang, bei 12—15 mm Weite gewählt habe, verbunden.

Ich giesse, nachdem das Rohr genügend erkaltet ist, das Anhydrid in den Destillationsschenkel auf die Phosphorsäure, stelle denselben in ein Wasserbad, lasse den oberen Theil, den späteren Behälter, herausragen, so dass übergehendes Destillat zurückfließt, umgebe diesen Theil mit einer Papierhülle, und gebe allmählich dem Wasserbade eine Temperatur von 90—100°, die ich 6—8 Stunden erhalte. Die in dem ausserhalb des Wasserbades befindlichen Theile des Apparates condensirten Anhydritpartieen spülen die inneren Wandungen des späteren Behälters aus.

Die Menge des Hydrats wird durch die Phosphorsäure unzweifelhaft sehr, unter Umständen vielleicht auf Null reducirt, in solchen vor mehr als 2 Monaten besetzten Röhren befindet sich noch jetzt flüssiges Anhydrit über der es berührenden Phosphorsäure.

Man destillirt nun das Anhydrit im Wasserbade ab, es kann schneller und bei höherer Temperatur als das selbst sorgfältigst gereinigte Anhydrid abgetrieben werden.

Nach dem völligen Erkalten des Apparates schmilzt man das enge Zwischenrohr sorgsam, ohne Lufteinlass ab. Man hat so das reine,

¹⁾ Pogg. Ann. 139, 480.

flüssig sich erhaltende Anhydrit isolirt in einem, seine Erhaltung sichernden Einschlusse.

An einem solchen Präparate lässt sich hübsch das krystallinische Erstarren (15°), sowie das wasserklare Wiederaufthauen beobachten.

Bei der Wirkung des Phosphorsäureanhydrid auf Schwefelsäureanhydrid entsteht eine beim Erkalten des Schwefelsäureanhydrid sich abscheidende, gut krystallisirte Verbindung, welche darin schwerer als meine früheren Verbindungen des Schwefelsäureanhydrids löslich, dabei so zersetzbar ist, dass sie schon beim Siedepunkte des Schwefelsäureanhydrids zerfällt. Sie ist nach der Formel $P_2O_5 + 3SO_3$ zusammengesetzt. Specielle Angaben später.

667. O. Hesse: Zur Kenntniss der Alkaloide der Berberideen.

(Eingegangen am 18. December.)

Die Mittheilung, welche E. Schmidt in einer der Sitzungen der pharmaceutischen Section der Naturforscherversammlung in Berlin über Oxyacanthin machte, veranlasst mich, einen Bericht über meine Untersuchung des Oxyacanthins und eines Begleiters desselben in der Wurzel von *Berberis vulgaris*, den ich Berbamin genannt habe, nachstehend zu geben.

Das Berberin wird in der Berberiswurzel mindestens von vier Alkaloïden begleitet; wird die Mutterlauge vom salzsauren Berberin mit Soda niedergeschlagen, so fällt ein dunkelgefärbter Niederschlag aus, der, wie schon Wacker¹⁾ zeigte, an Aether Oxyacanthin abgiebt. Letzteres ist jedoch nicht das einzige Alkaloid, welches gelöst wird, sondern es sind deren mindestens drei, während ein braungefärbtes, amorphes Alkaloïd ungelöst bleibt. Die im Aether gelöste Partie habe ich zunächst in Essigsäure gelöst und diese Lösung mit Glaubersalz vermischt, wodurch das Oxyacanthin als Sulfat in seiner Hauptmenge zur Abscheidung gelangte. Aus der Mutterlauge des Sulfats wurden die in derselben noch enthaltenen Alkaloïde in ähnlicher Weise, wie vorhin angegeben, dargestellt, an Essigsäure gebunden und die jetzt an Volumen bedeutend geringere Lösung ebenfalls mit Glaubersalz ausgefällt, wodurch noch eine kleine Menge Oxyacanthinsulfat erhalten wurde. Aus der jetzt resultirenden Mutterlauge wurde nun durch Zusatz von salpetersaurem Natrium des Berbaminnitrat gefällt, in dessen Mutterlauge noch eine basische Partie ge-

¹⁾ Chem. Centralblatt 1861 S. 321.