

Das isomere Nitro-dianilino-chinon, identisch mit dem von Friedländer beschriebenen, befindet sich in der alkoholischen Mutterlauge. Um dasselbe daraus zu gewinnen, macht man diese mit Salzsäure sauer und verdünnt stark mit Wasser. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit wenig kaltem Eisessig angerührt, worin er sich zunächst löst. Nach kurzer Zeit beginnt der Körper in Gestalt mikroskopischer Krystalle auszufallen. Nach 12 Stunden saugt man ab, wäscht mit kaltem Alkohol und krystallisirt einmal aus viel siedendem um. Man erhielt so hübsche, violettblaue, metallisch glänzende Körnchen, welche sich in Wasser nicht, wenig in kaltem Alkohol und Eisessig, etwas mehr in denselben Flüssigkeiten bei Siedehitze mit braungelber Farbe lösen. Verdünnte Lauge löst mit brauner, englische Schwefelsäure mit rein violetter Farbe. Ein directer Vergleich zeigte die Identität der Substanz mit dem durch lange fortgesetzte Einwirkung von Anilin auf das Friedländer'sche Chinon erhaltenen Nitro-dianilinochinon.

Aus den vorstehend beschriebenen Versuchen folgt, dass Nitrochinon thatsächlich als primäres Oxydationsproduct des Nitro-aminophenols vom Schmp. 126—128° gebildet wird. Dasselbe findet sich im Entstehungsmomente in Gegenwart von noch unverändertem Nitroaminophenol und wird durch dasselbe, trotz der Gegenwart freier Mineralsäure, mit grosser Geschwindigkeit substituirt. Offenbar verläuft letztere Reaction mit grösserer Geschwindigkeit, als die Oxydation zum Chinon. Man sollte nun schliessen, dass man ein Anilid des Nitrochinons sollte isoliren können, falls man Nitro-hydrochinon in Gegenwart von Anilin mit Oxydationsmitteln behandelte. Wir beabsichtigen, die Versuche in letzterer Richtung fortzusetzen.

Genf, Universitätslaboratorium, 6. April 1899.

160. L. Vanino und F. Treubert: Ueber das Wismuthoxydul,
[Aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München].

[3. Mittheilung.]

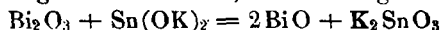
(Eingegangen am 7. April).

Im Journal für praktische Chemie¹⁾ wurden unsere Arbeiten über das vermeintliche Wismuthoxydul einer Kritik von Seite R. Schneider's unterzogen, auf die wir Folgendes erwidern.

Schneider behauptet, dass wir immer mit einem Ueberschuss von Zinnchlorür gearbeitet hätten, also unter Bedingungen, die nach seiner Ansicht der Bildung von Wismuthoxydul schnurstracks zuwiderlaufen. Diese Behauptung ist nicht richtig.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 58 (1898), 562 ff.

Allerdings haben wir im ersten Theile unserer Arbeit¹⁾ die neben den geschichtlichen Daten und der Darstellung auf trockenem Wege die orientirenden Versuche auf nassem Wege enthält, mit einem Ueberschuss von Zinnchlorür gearbeitet, um zahlenmässig die Einwirkung von überschüssigem Zinnchlorür auf Wismuthsalze festzustellen, was bis jetzt, wie auch Schneider zugiebt, noch nie geschehen ist. Allein im zweiten Abschnitte²⁾ unserer Publication hielten wir uns streng an die Vorschrift genannten Autors, welcher folgendes Formelbild



zu Grunde liegt, und welche folgendermaassen lautet:

»Ein Gemisch der schwachsauren Lösung von 1 Aequivalent Wismuthchlorid und 1 Aequivalent Zinnchlorür wird in eine mässig verdünnte Kalilösung (ein Theil Kali auf 16 Theile Wasser) eingegossen, sodass Kali im Ueberschuss vorhanden ist.«

»Es fällt Wismuthoxydul mit wenig Zinnsäure verbunden nieder, und aus dem braunen voluminösen Niederschlag lässt sich durch Behandlung mit concentrirter Kalilösung die Zinnsäure bis auf Spuren vom Wismuthoxydul abscheiden. Man erhält schliesslich ein schwarzgraues, mehr oder weniger krystallinisches Pulver, doch enthält dasselbe stets Wasser und zwar durchschnittlich 1 pCt.« Nach dieser Vorschrift haben wir in unserer ersten Arbeit vier Präparate hergestellt und analysirt³⁾.

Wir haben nun nochmals, durch die Angriffe R. Schneider's veranlasst, die Versuche eingehendst wiederholt und theilen in Nachstehendem die neuen Resultate mit, mit dem Bemerken, dass wir die Trennung des erhaltenen Gemenges nicht nur mit Salzsäure bewerkstelligten, wie im zweiten Abschnitte unserer ersten Veröffentlichung, sondern auch mit Glycerin und Natronlauge, sowie mit Weinsäure und Alkali.

In sämtlichen Fällen vollzog sich glatt die Trennung des Oxydes, welches in Lösung ging, während das Metall ungelöst zurückblieb.

Gerade im Verhalten des vermeintlichen Oxyduls gegen letztere Reagentien erblicken wir ein weiteres wesentliches Argument für unsere Annahme, nämlich, dass ein Gemenge genannter Zusammensetzung und kein einheitlicher Körper vorliegt.

Resultate der Analysen:

Bei der Ausführung genannter Analysen hielten wir uns, was wir hiermit nochmals betonen möchten, streng an die Vorschrift von R. Schneider.

I. Angewandt wurden 1 g Wismuth als Chlorid und 0.2836 Zinn als Zinnchlorür.

¹⁾ Diese Berichte 31, 1113—1118.

²⁾ Diese Berichte 31, 2267—2272.

³⁾ Diese Berichte 31, 2269.

Berechnet: 0.3333 g Metall = 33.33 pCt.

Gefunden: 1. 0.3259 » » = 32.95 »
 2. 0.3346 » » = 33.46 »
 3. 0.3289 » » = 32.89 »
 4. 0.3329 » » = 33.29 »
 5. 0.3311 » » = 33.11 »
 6. 0.3349 » » = 33.49 »

Die Trennung wurde bewerkstelligt durch Glycerin und Natronlauge.

II. Angewandt wurden 1 g Wismuth als Chlorid und 0.2836 Zinn als Chlorür.

Berechnet: 0.3333 g Metall = 33.33 pCt.

Gefunden: 1. 0.3323 » » = 33.23 »
 2. 0.3315 » » = 33.15 »
 3. 0.3335 » » = 33.35 »
 4. 0.3319 » » = 33.19 »

Die Trennung wurde bewerkstelligt durch Weinsäure und Kalilauge.

Die mit Salzsäure erhaltenen Resultate wurden schon im zweiten Theile unserer ersten Arbeit veröffentlicht.

Zum Beweise unserer Behauptung, dass immer eine dem zugesetzten Zinnchlorür entsprechende Menge Wismuth und nicht Wismuthoxydul ausfällt, dienen folgende Analysen, die mit Zinnchlorür in den verschiedenartigsten Verhältnissen ausgeführt wurden.

Resultate.

1. Zinnchlorür wurde im Ueberschuss angewandt.

Angew. Substanz: 1.898 Wismuthnitrat = 0.8158 Wismuth = 42.96 pCt.

Gefunden: 1. = 0.8132 » = 42.82 »
 2. = 0.8188 » = 43.12 »
 3. = 0.8198 » = 43.17 »
 4. = 0.8120 » = 42.76 »

Angew. Sbst.: 1.1123 Wismuthoxychlorid = 0.8917 Wismuth = 80.17 pCt.

Gefunden: 1. = 0.8963 » = 80.58 »
 2. = 0.8913 » = 80.13 »
 3. = 0.8884 » = 79.87 »
 4. = 0.8895 » = 79.90 » ¹⁾

2. Zinnchlorür wurde im Verhältniss 3 SnCl₂ zu 1 Bi₂O₃ angewandt, also soviel Zinnchlorür, um gerade noch sämtliches Wismuth als Metall auszufällen.

Analysen.

Angew. 1 g Wismuth als Chlorid mit 0.8508 Zinn als Chlorür

Gefunden: 1. 0.9962 Metall = 99.62 pCt.
 2. 1.0021 » = 100.21 »

Der Berechnung nach sollten 100 pCt. resultiren.

3. Zinnchlorür wurde im Verhältniss 2 zu 1 (2 Aequivalente Zinnchlorür auf 1 Aequivalent Wismuthoxyd) angewandt, sodass nach der Formel 2 Dritttheile des Wismuths als Metall ausfallen.

¹⁾ Diese Berichte 31, 1116.

Analysen.

Angewandt 1 g Wismuth als Chlorid, 0.5672 Zinn als Chlorür

Gefunden: 1. 0.6674 = 66.74 pCt. Ber. 66.66 pCt.
 2. 0.6628 = 66.28 „ „ „ „

4. Ein Drittel des vorhandenen Wismuths wird als Metall ausgefällt, wenn man nach R. Schneider's Vorschrift zur Darstellung von Wismuthoxydul 1 Aequivalent Zinnchlorür auf 1 Aequivalent Wismuthoxyd einwirken lässt. Als Belege dienen die bereits angeführten Analysen, in denen das von R. Schneider als Wismuthoxydul angesprochene Gemenge 1. mittels Glycerin und Alkali, 2. mittelst Weinsäure und überschüssigem Kali und 3. mittelst Salzsäure getrennt wurde.

5. Es wurde nur soviel Zinnchlorür angewandt, dass nach der Theorie nur ein Fünftel des vorhandenen Wismuths als Metall ausfällt, d. h. weniger Zinnchlorür, als R. Schneider für die Darstellung des Wismuthoxyduls vorschreibt.

Angew. 1 g Wismuth als Chlorid und 0.1702 Zinn als Chlorür

Gefunden: 1. 0.1986 Wismuth = 19.86 pCt.
 Theorie = 20.00 „
 2. 0.1948 Wismuth = 19.84 „
 Theorie = 20.00 „

Wir haben somit nochmals experimentell nachgewiesen, dass bei Einwirkung von Zinnchlorür auf Wismuthsalze bei Gegenwart von Alkali kein Wismuthoxydul, sondern unter allen Bedingungen Metall abgeschieden wird, und zwar nach dem bereits angeführten Formelbild.

In seiner Erwiderung erwähnt R. Schneider auch als einen nicht zu unterschätzenden Beweis für die Existenz des Wismuthoxyduls, die von ihm dargestellten Wismuthostannate »in denen nach Ausweis ihres ganzen Verhaltens Wismuthoxydul als Basis fungirt«, ferner »die so charakteristischen, auf der Bildung von Wismuthoxydul beruhenden Erscheinungen, die beim Vermischen einer durch Weinstein säure klargehaltenen, schwach alkalischen und stark verdünnten Wismuthlösung mit einer alkalischen Lösung von Zinnchlorür beobachtet werden, vorausgesetzt, dass auf 1 Molekül Wismuthoxyd nicht mehr als 1 Molekül Zinnchlorür zur Action gelangt.« »Obgleich in stärkerer Schicht undurchsichtig«, bemerkt Schneider, »bleibt die bald eine dunkel kastanienbraune Farbe annehmende Flüssigkeit, wie eine Verdünnungsprobe zeigt, völlig klar. Zum Beweise dafür, dass kein metallisches Wismuth ausgeschieden ist.« Dieser letztere Punkt ist für uns kein Beweis dafür, dass Wismuthoxydul und kein metallisches Wismuth vorliegt, da bekanntlich auch Metallen im sogenannten Colloidzustande die Eigenschaft zukommt, klare Lösungen zu bilden; wir verweisen hiermit nur auf die in jüngster

Zeit dargestellten Lösungen von Gold¹⁾ und Silber, die ebenfalls in stärkerer Concentration undurchsichtig, in verdünnter Schicht dagegen vollkommen klar sind. Und in der That zeigt die auf genannte Weise erhaltene kastanienbraune Lösung den Charakter einer derartigen Lösung, was unzweifelhaft aus ihrem physikalischen Verhalten hervorgehen dürfte, auf welches der Eine von uns noch eingehendst mit Hrn. cand. phys. Stöckl zurückkommen wird. Wir möchten hiermit nur angedeutet wissen, dass diese kastanienbraune Lösung R. Schneider's sowohl beim Durchgang des elektrischen Stromes, wie auch gegen das polarisirte Licht sich genau so verhält, wie die sogenannten Colloidlösungen.

Schneider sagt ferner²⁾, dass die gleichmässig braune Farbe andeute, dass das Wismuthoxydul mit der Zinnsäure anscheinend in eine chemische Verbindung getreten sei, und giebt dabei an, dass diesem Niederschlag mit Kali die Zinnsäure vollkommen entzogen werden kann.

Die nähere Untersuchung hat nun ergeben, dass die Braunfärbung keineswegs durch die Gegenwart von Zinnsäure bedingt ist, sondern von feinstvertheiltem Wismuth herrührt. Nimmt man nämlich an Stelle von Zinnchlorür als Reductionsmittel eine entsprechende Menge von Formaldehyd und Alkali, und erwärmt auf dem Wasserbade, so fällt ein braunschwarzer voluminöser Niederschlag aus, der von dem durch Zinnchlorür erzeugten durch nichts unterschieden werden kann.

Zur Darstellung der Wismuthostannate nahm R. Schneider die neutrale oder schwach alkalische, durch Weinsäure klar gehaltene Lösung von vier Theilen weinsaurem Wismuthoxyd und 1 Theil Zinnchlorür (ein Aequivalent Wismuthoxyd auf ein Aequivalent Zinnoxidul) und verdünnte so weit, dass in 150 Theilen der Mischung ein Theil Wismuthoxyd vorhanden ist; die Flüssigkeit färbt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur bald gelb, dann braun und zuletzt so dunkel, dass dieselbe in dicken Schichten ganz undurchsichtig ist. Bei stärkerer Verdünnung jedoch erscheint sie vollkommen klar, gelb oder kastanienbraun gefärbt.

Die Reaction, die hier stattgefunden hat, besteht nach R. Schneider darin, dass Zinnoxidul und Wismuthoxyd ein Aequivalent Sauerstoff austauschen und sich zinnsaures Wismuthoxydul bildet, welches durch die vorhandene Weinsäure und Kali in Lösung gehalten wird.

¹⁾ Zsigmondy, Zeitschrift f. Elektrochemie 4, 546. Auch der Goldpurpur, von dem Schneider seiner Zeit glaubte, dass er vielleicht etc. analog dem Wismuthostannat zusammengesetzt sein dürfte, enthält nach den neueren Untersuchungen das Gold als Metall, nicht als Oxydul. s. Pogg. 88, Jhrg. 1853, S. 90 Anmerkung.

²⁾ Poggend. Annal. 88, 90, 91.

Es ist dies die erste Phase der Darstellung der Wismuthostannate, und sie ist daher von uns eingehender untersucht worden.

R. Schneider wendet auch hier Zinnchlorür und Wismuthoxyd in dem Verhältniss an, dass bei Gegenwart einer hinreichenden Menge von Kalilauge ein Dritteltheil des Wismuths als Metall abgeschieden wird.

Weil aber das Gemisch nicht die genügende Menge Alkali enthält, sondern nur schwach alkalisch ist, wird in Folge dessen nur ein kleiner Theil des Wismuthoxydes, und zwar weniger, als ein Drittel desselben, zu Metall reducirt. Und dieses Metall ruft die Dunkelbraunfärbung der Flüssigkeit bis zur Undurchsichtigkeit hervor.

Die eben beschriebene Mischung wurde nach R. Schneider's Vorschrift bis nahe zum Kochen erhitzt oder längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, wobei sich nach Schneider die Reaction vollständig vollzieht. Hierauf wurde der Gehalt dieser Lösung an Zinnoxidul bezw. Zinnsäure und metallischem Wismuth bestimmt; um den Antheil der Kalilauge an der Reaction festzustellen, wurden auch Versuche bei Gegenwart von überschüssigem Kali ausgeführt und der Gehalt auch dieser Lösung an Zinnoxidul und Wismuth bestimmt. Auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure wurden die Lösungen völlig klar; wurden dieselben in Sublimatlösung gegossen, so bildete sich eine dem Zinnoxidul entsprechende Menge Quecksilberchlorür. War die Mischung sehr schwach alkalisch, so ergab die erhaltene Menge Kalomel, dass noch fast alles Zinn als Oxydul vorhanden war und demnach nur ein entsprechend kleiner Theil des Wismuthoxydes zu metallischem Wismuth reducirt sein konnte, bei stärkerer Alkalisirung wurde weniger, bei Ueberschuss von Alkali gar kein Quecksilberchlorür erhalten.

Quantitative Belege.

Bei den folgenden Versuchen wurden nach R. Schneider's Vorschrift etwas mehr, als 2 g Wismuthoxyd und 0.5 g Zinnchlorür angewandt.

1. Das bei diesem Versuch in Folge des geringen Gehaltes an Alkali nicht in Reaction getretene Zinn in der zweiwerthigen Form, wurde durch Sublimat bestimmt.

0.5 $\text{SnCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ entsprechen		1.0466	Quecksilberchlorür
gefunden	1.0092	}	die Lösung ist schwach alkalisch.
	0.9564		
	0.9486		
	0.6772	}	die Lösung ist stärker alkalisch.
	0.6930		

Bei Ueberschuss von Kalilauge konnte gar kein Quecksilberchlorür, weil eben sämmtliches Zinnoxidul oxydirt worden ist, erhalten werden.

II.

Andererseits wurde die braune Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure versetzt, damit das Wismuth vollständig ausgefällt wurde.

Angewandt wurden $0.5 \text{ SnCl}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$, welche der Theorie nach bei genügender Menge von Kalilauge nöthig sind, um 0.3081 Wismuth auszufällen.

a) Es wurde bei Gegenwart von überschüssiger Kalilauge gearbeitet.

Berechnet	0.3081	Wismuth
Gefunden	0.2838	»
	0.2816	»
	0.2850	»

b) Bei schwacher Alkalescenzen wurden folgende Resultate erzielt.

Gefunden	0.0608	Wismuth
	0.0736	»

c) Bei äusserst schwacher Alkalescenzen wurden noch geringere Mengen, bis zu 0.0203, Wismuth gefunden.

Die beträchtlichen Verluste an metallischem Wismuth erklären sich dadurch, dass dasselbe in feinst vertheiltem Zustande bei Luftzutritt in Salzsäure etwas löslich ist, zudem mussten grosse Mengen Salzsäure angewendet werden, um aus den voluminösen Flüssigkeitsmengen relativ kleine Quantitäten Wismuth abzuschcheiden.

III.

Zu ähnlichen Resultaten wie bei I. führte auch der Nachweis des Zinnchlorürs mit Jodlösung.

Durch diese Analysen wurde doch zur Genüge bewiesen, dass es ein wesentlicher Unterschied ist, ob die Flüssigkeit stark oder schwach alkalisch ist und dass in stark alkalischen Lösungen ganz andere Resultate erzielt werden, als in schwach alkalischen. R. Schneider setzt, um zu dem Wismuthostannat zu gelangen, allerdings nach und nach Kalilauge hinzu und vervollständigt so die Einwirkung des Zinnchlorürs auf Wismuthoxyd; um die bei dieser Reaction entstehende »Verbindung« niederzuschlagen, behandelt er die Flüssigkeit jedesmal unter Kochen mit concentrirten Salzlösungen, z. B. mit Soda, und erhält schliesslich einen Niederschlag, den er als einen einheitlichen Körper Wismuthostannat anspricht, während wir denselben nach dem eben geschilderten Verlauf für ein Gemenge aus Wismuth, Wismuthoxyd und Zinnsäure halten.

Als weiteres Argument, für die Existenz eines Wismuthoxyduls führt R. Schneider die dem Oxydul entsprechende Schwefelungsstufe, das Einfach-Schwefelwismuth, an. Die Litteratur, welche über diesen genannten Körper existirt, ist keineswegs so überzeugender Natur, dass nicht Zweifel betreffs der Existenz desselben berechtigt wären.

Schneider theilt in seiner Originalabhandlung vom Jahre 1856 nur wenige Resultate darüber mit, die er selbst als unvollständig

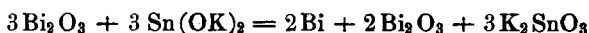
bezeichnet. Der genannte Autor versuchte die Darstellung des Sulfuretes auf zweifachem Wege¹⁾.

I. Indem er die aus weinsteinsaurem Wismuthoxydkali und weinsteinsaurem Zinnoxidkuli entstehende braune Lösung mit Säuren oder Salzen behandelt, die auf solche Weise erhaltenen Niederschläge unter geeigneten Bedingungen in Wasser vertheilt und Schwefelwasserstoff einleitet.

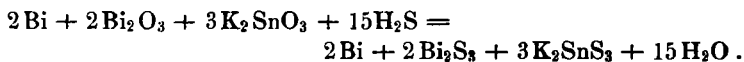
II. Soll die Darstellung des Sulfuretes noch besser nach folgender Vorschrift gelingen, die wir wörtlich wiedergeben.

»8 g (1 Aequivalent) weinsteinsaures Wismuthoxyd werden in der nöthigen Menge Aetzkali aufgelöst und die Lösung in einem verschliessbaren Gefässe mit luftfreiem Wasser bis zu etwa 1500 ccm aufgefüllt. Dazu wird unter Umschütteln eine kalische Lösung von 2 g (1 Aequivalent) krystallisirten Zinnchlorürs gefügt und durch die in Folge der Bildung von Wismuthoxydul dunkelbraune Flüssigkeit bis zur Entfärbung luftfreies Schwefelwasserstoffgas geleitet. Es fällt hierbei nur Schwefelwismuth nieder, während das Zinn in der kalihaltigen Flüssigkeit gelöst bleibt. Der erhaltene Niederschlag stellt in diesem Zustande nach dem Trocknen im Wasserbade wie es scheint das Hydrat des Zweifachschwefelwismuths = Bi_2S_3 dar.«

R. Schneider will bei der ersten Art der Darstellung zu einem Wismuthosulfostannat gelangt sein, worin das Einfachschwefelwismuth nach seinen Worten dem Zionsulfid gegenüber als schwache Sulfobasis zu fungiren scheint, und aus welchem die Abscheidung des Sulfurets sehr schwierig sein soll. Ob ihm das überhaupt gelungen, geht aus seiner Abhandlung gar nicht hervor, weshalb wir vor der Hand nicht näher darauf eingehen, sondern uns gleich die Besprechung der II. bereits erwähnten Darstellungsweise gestatten. Die zweite Darstellungsweise unterscheidet sich wesentlich von der ersten dadurch, dass Schneider mit überschüssiger Kalilauge arbeitet, in welchem Falle sich die Reaction nach folgendem Formelbild



vollzieht. Wird nun Schwefelwasserstoff eingeleitet, so erhält man einen Niederschlag, welcher aus metallischem Wismuth und Wismuthsulfid besteht, während das Zinn als Kaliumsulfostannat in Lösung geht.



Mit der Annahme, für die die wir noch eingehendere analytische Belege bringen werden, dass nämlich Wismuthsulfuret analog dem Wismuthoxydul kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge von

¹⁾ Pogg. Annal. 97, Jahrg. 1856. S. 480—482.

Wismuth und Wismuthsulfid ist, stimmen auch alle von Schneider angeführten Eigenschaften des vermeintlichen Sulfurets überein.

Das Wismuthsulfuret soll (im Gegensatz zum Wismuthoxydul) beim Drücken oder Reiben sich zu metallisch glänzenden Plättchen vereinigen und von erwärmter Chlorwasserstoffsäure in der Weise zersetzt werden, dass unter Schwefelwasserstoffentwicklung Wismuthchlorid in Lösung tritt und metallisches Wismuth sich als graue, schwammige Masse abscheidet. Bei völligem Abschluss der Luft erhitzt, soll das Wismuthsulfuret, ohne Schwefel abzugeben, eine höhere Temperatur als der Wismuthglanz ertragen können.

Alle diese Eigenschaften stimmen aufs Genaueste, wie wir uns öfter überzeugt haben, mit den Eigenschaften eines Gemenges von Wismuth und Wismuthsulfid überein. Und wie keine einzige, charakteristische Eigenschaft des Sulfurets angeführt wird, kennen wir auch keine des Wismuthoxyduls; wir wollen an dieser Stelle nicht unterlassen, nochmals darauf hinzuweisen, dass die Angaben über die Eigenschaften des Oxyduls überhaupt einen ganz auffallenden Mangel an Uebereinstimmung zeigen.

Nach Vogel soll es in Salzsäure löslich sein. Nach Schneider zerfällt es, nach Art der Suboxyde, damit behandelt in Wismuth und Wismuthoxyd. Nach Schneider oxydirt sich das im Vacuum getrocknete Oxydul an der Luft nur in geringem Maasse, nach Muir ist es luftbeständig; nach Schneider geht es beim Erhitzen an der Luft augenblicklich unter Verglimmung in Wismuthoxyd über. Nach Muir ist genannter Vorgang nicht von einer Glimmerscheinung begleitet. Nach Schiff soll die Nichtamalgamationsfähigkeit mit Quecksilber, auf welche wir im ersten Theile unserer Arbeit hingewiesen haben, ein besonderes Charakteristicum sein; ein Argument, das selbst Schneider anzweifelt¹⁾. Nach R. Schneider ist ferner charakteristisch, dass es mit dem Polirstahl keinen metallischen Strich giebt. Versuche, die wir nach dieser Richtung hin anstellten, ergaben allerdings, dass feinst vertheiltes, schwarzes Wismuth weit schwerer einen metallischen Strich annimmt, als z. B. Silber, doch haben wir beobachtet, dass das genau nach Schneider's Vorschrift dargestellte Wismuthoxydul, stark gerieben, dennoch metallglänzend wird und sich genau so verhält wie Wismuth, welches aus verdünnter Lösung mittels unterphosphoriger Säure abgeschieden und mit etwas Wismuthoxyd vermischt wurde. R. Schneider giebt auch an, dass das Wismuthoxydul unter dem Mikroskop ein völlig homogenes Aussehen zeige, während ein Gemenge von Wismuth und Oxyd deutlich als solches zu erkennen ist. Dies gilt allerdings für ein Gemenge, welches man durch Mischen von metallischem Wismuth mit Wismuthoxyd herstellt, nicht

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 58, 574 Anm.

aber für ein Gemenge, welches man erhält, wenn man beide Bestandtheile aus einer Lösung gleichzeitig niederschlägt.

Wir schliessen mit dem Bemerken, dass wir auf Grund unserer experimentellen Nachprüfung an unserer Ansicht festhalten, dass das vermeintliche Wismuthoxydul nicht als einheitlicher Körper, sondern als ein Gemenge von Wismuth und Wismuthoxyd aufzufassen ist.

Die Arbeiten über das Wismuthsulfuret werden fortgesetzt.

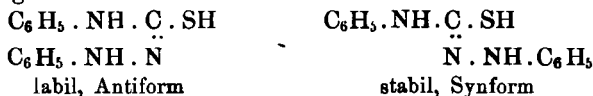
161. W. Marckwald: Ueber stereoisomere Thiosemicarbazide. II.

[Aus dem II. chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin.]

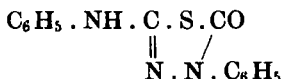
(Eingegangen am 10. April.)

Unter obigem Titel hat der Verfasser¹⁾ vor sieben Jahren Beobachtungen beschrieben, welche zeigten, dass das Diphenylthiosemicarbazid und einige analog constituirte Verbindungen in zwei stereoisomeren Formen existiren. Im Laufe dieser Zeit ist die Erscheinung zum Theil von dem Verfasser selbst, zum Theil von den Herren H. Illgen²⁾, H. Biermann²⁾ und E. Grosch³⁾ nach mehreren Richtungen hin weiter verfolgt worden. Die wesentlichsten Ergebnisse dieser Untersuchungen sollen im Folgenden mitgetheilt werden.

Aus der früheren Mittheilung sei recapitulirt, dass beim Zusammenbringen von Phenylsenföl und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung ein labiles Thiosemicarbazid entsteht, welches durch Schmelzen, längeres Erhitzen oder auch momentan durch Einführen von ein wenig Salzsäure in die siedende alkoholische Lösung in ein höher schmelzendes, stabiles Isomeres übergeht. Die Auffassung beider Verbindungen als stereoisomer im Sinne der Formeln:



gründete sich besonders auf das Verhalten gegen Phosgen. Während dabei die stabile Verbindung in das schon früher bekannte Phenylamilidothiobiazolon:



übergeht, lieferte die Antiform neben dieser Verbindung, deren Bildung sich durch theilweise Umlagerung der labilen in die stabile Form

¹⁾ Diese Berichte 25, 3098. ²⁾ Inaug.-Dissert. Berlin 1894.

³⁾ Inaug.-Dissert. Berlin 1898.