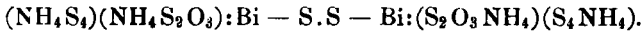


Da weder Chlor noch Kohlenstoff nachgewiesen werden konnten, so lässt sich annehmen, dass die Verbindung Sauerstoff in Form von Thiosulfatresten enthält, woraus die Constitution im folgenden Sinne abgeleitet werden kann:



Diese Formel ist berechtigt, wenn man bedenkt, dass aus Polysulfiden bei der Einwirkung von Luftsauerstoff Thiosulfate entstehen, und dass diese, wie bekannt, mit Wismuthsalzen sehr beständige Verbindungen liefern.

42. K. A. Hofmann und V. Wölfl: Lichtempfindliche Bleisalzlösungen.

[Mitth. aus d. chem. Laborat. der Kgl. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 11. Januar 1904.)

Während unserer Arbeiten über das radioactive Blei machten wir die Beobachtung, dass Lösungen von Chlorblei in Natriumthiosulfat am Lichte bisweilen schön mennigrothe Abscheidungen liefern, während im diffusen Licht oder im Dunkeln nur schwarzes Schwefelblei ausfällt.

Wir haben diese Erscheinungen weiter verfolgt und die Natur der im Lichte entstehenden rothen Verbindungen ermittelt. Dabei ergab sich zunächst, dass nur bei Anwesenheit von Chlor-, Brom-, Jod- oder Rhodan-Salz, und nur bei Anwendung verdünnter Lösungen schön gefärbte Niederschläge sich bilden, die aus Halogenbleipolysulfiden bestehen.

Als Ausgangsmaterialien dienten a) eine aus krystallisiertem, gewöhnlichem Chlorblei bereitete, kalt gesättigte, wässrige Lösung von ca. 1:100 Gehalt und b) eine Natriumthiosulfatlösung, die 4 g krystallisiertes Salz in 100 ccm enthält.

Durch Vermischen von a) und b) im Verhältniss von 1:1.5 entsteht eine farblose Flüssigkeit, die man in den ca. $\frac{1}{2}$ cm weiten Zwischenraum zweier in einander gestellter Bechergläser bringt, deren inneres mit Eis gefüllt wird. Setzt man dieses System dem directen Sonnenlichte aus, so zeigt sich bald eine röthliche Trübung, die nach einigen Stunden als rother Ueberzug an der Innenwand des äusseren Glases haftet. Während der ganzen Expositionsdauer soll die Temperatur nicht wesentlich über 0° steigen, da sonst die Abscheidung dunkler wird und schliesslich in Schwefelblei übergeht. Dies findet auch statt, wenn man das Ganze nachträglich im Dunkeln stehen

lässt. Durch Abfiltriren im directen Licht. Auswaschen mit eiskaltem Wasser und Trocknen mit absolutem Alkohol und Aether erhielten wir Präparate, die unter dem Mikroskop einheitlich roth und feinkrystallinisch erschienen.

Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz:

0.1264 g Subst.: 0.1404 g PbSO_4 , 0.1659 g BaSO_4 . — 0.0756 g Subst.: 0.0832 g PbSO_4 , 0.0171 g AgCl .

$\text{Pb}_4\text{S}_6\text{Cl}_2$. Ber. Pb 75.87, S 17.63, Cl 6.50.
Gef. » 75.85, 75.17, » 18.02, » 5.59.

Die Oxydation des Sulfides und die Trennung von Schwefelsäure und Salzsäure von Bleioxyd geschah nach der Angabe von Jannasch mit ammoniakalischem Wasserstoffsperoxyd; doch wurde das Blei nicht als Oxyd, sondern als Sulfat gewonnen.

Nach dem Resultate der Analyse könnte man vermuthen, dass diese rothe Verbindung ein Anlagerungsproduct von Chlorschwefel an Bleisulfid sei entsprechend der Formel $4\text{PbS}\cdot\text{S}_2\text{Cl}_2$; doch ist kaum anzunehmen, dass in wässriger Flüssigkeit Schwefel-Chlor-Bindungen zu Stande kommen. Auch bildet sich aus trockenem Chlorschwefel und Bleisulfid der Hauptsache nach nur Chlorblei und freier Schwefel, ohne dass ein roth gefärbtes Zwischenproduct wahrgenommen werden kann. In der Farbe erinnert unsere Substanz an die Chlorbleisulfide $\text{PbS}\cdot\text{PbCl}_2$ ¹⁾ und $3\text{PbS}\cdot 2\text{PbCl}_2$, die aus salzsaurer Chlorbleilösung bei allmählichem Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser als rothe Niederschläge ausfallen. Das in unserem Falle vorhandene Plus im Schwefelgehalte deutet auf das Vorhandensein von Polysulfidketten hin, und diese Vermuthung wird durch die Beobachtung bestätigt, dass auf allmählichen Zusatz einer sehr verdünnten Ammoniumpolysulfidlösung zu überschüssiger kalter Chlorbleilösung ein rother Niederschlag entsteht, der sich genau so verhält wie die aus Chlorbleithiosulfat im Sonnenlicht entstandene Abscheidung.

An Schönheit der Färbung und Beständigkeit wird das Product aus Chlorblei weit übertroffen von dem analog entstehenden Jodid.

Zur Darstellung sättigt man eine 10-procentige Natriumthiosulfatlösung mit Jodblei und setzt danach wässriges Jodjodkalium so lange zu, als das sich anfangs ausscheidende Jodblei beim Umrühren eben noch gelöst wird. Auch kann man von der gesättigten Chlorbleilösung (siehe eingangs) 100 ccm mit 400 ccm Natriumthiosulfatlösung (4-procentig) und 2.376 g Jod auf 3 g Jodkalium gelöst vermischen und diese Flüssigkeit dem directen Sonnenlichte aussetzen. Die sehr bald eintretende scharlachrothe Trübung setzt sich nach wenigen

¹⁾ V. Lescher, Journ. Am. chem. Soc. 23, 680; 17, 511.

Stunden als prächtig glänzender Beschlag oder als Pulver ab und ist im Vergleich mit dem vorhin beschriebenen chlorhaltigen Product viel beständiger, sodass die Kühlung mit Eis nicht während der ganzen Expositionsdauer unterhalten werden muss. Nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether und Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure erhält man ein Pulver, das unter dem Mikroskop kupferroth glänzt und aus dendritisch gereihten Blättchen besteht, die vielfache Aehnlichkeit mit fein krystallinisch abgeschiedenem Kupfer zeigen. Beim trocknen Erhitzen entweichen Jodblei und Schwefel, während Bleisulfid zurückbleibt.

0.4860 g Sbst.: 0.4378 g $PbSO_4$, 0.4599 g $BaSO_4$. — 0.3284 g Sbst.: 0.1527 g AgJ. — 0.2540 g Sbst.: 0.1570 g Pb, 0.0635 g J.

$Pb_3S_4J_2$. Ber. Pb 61.91, S 12.76, J 25.30.

Gef. » 61.54, 61.80, » 13.00, » 25.12, 25.00.

Zur Blei- und Schwefel-Bestimmung wurde die Substanz mit reiner, rauchender Salpetersäure abgedampft und der Rückstand nach Jannasch in verdünnt salzsaurer Lösung zu überschüssigem ammoniakalischem Wasserstoffsperoxyd gegeben. Das ausgefällte Bleioxyd wurde als Sulfat gewogen, die Schwefelsäure in dem ammoniakhaltigen Filtrat als Baryumsulfat bestimmt. Zur Ermittlung des Jodgehaltes wurde mit wasserstoffsperoxydhaltiger, reiner Natronlauge oxydirt und aus dem Filtrate das Jod durch verdünnte Schwefelsäure und Nitrit in der Hitze übergetrieben.

Die Auffassung dieser rothen Substanz als ein Jodbleipolysulfid von der Strukturformel $J.Pb.S_2.Pb.S_2.Pb.J$ erhält ihre Bestätigung durch die Darstellung derselben Verbindung aus Jodblei und gelber Schwefelammoniumlösung. Diese wird in der Weise bereitet, dass man farbloses, ca. 15-procentiges, wässriges Schwefelammonium mit Schwefel sättigt, dann auf das 10-fache Volumen mit Wasser verdünnt und einige Stunden an der Luft stehen lässt. Setzt man von dieser Flüssigkeit tropfenweise zu einer bei 10^0 gesättigten, wässrigen Jodbleilösung unter fortwährendem Umrühren so lange, bis sich die Mischung röthlich trübt, und schüttelt darauf noch einige Minuten lang, dann scheiden sich rothe Flocken aus, die nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether unter dem Mikroskop als kupferroth glänzende, dendritisch vereinte Krystallblättchen erscheinen. Aus dem im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Präparat lieferten:

0.4508 g Sbst.: 0.4056 g $PbSO_4$, 0.4311 g $BaSO_4$. — 0.6860 g Sbst.: 0.3180 g AgJ.

$Pb_2S_4J_2$. Ber. Pb 61.91, S 12.76, J 25.30

Gef. » 61.44, » 13.17, » 25.04.

Nach dieser Analyse und nach dem äusseren Verhalten darf man das Präparat mit der am Licht entstandenen rothen Ausscheidung für

identisch erklären und daraus für diese die vorhin gewählte Formel eines Jodbleipolysulfides, $J.Pb.S_2.Pb.S_2.Pb.J$, ableiten.

Beim trocknen Erhitzen auf 100° färbt sich diese Verbindung ohne Gewichtsverlust schwarz und zeigt dann unter dem Mikroskop glänzend schwarze, rechteckig prismatische Krystalle. Bei höherer Temperatur sublimirt Jodblei gemischt mit etwas Schwefel, und es hinterbleibt eine graphitartig glänzende, feinschuppige Masse.

Um zu erfahren, welche Lichtarten die Bildung des rothen Jodbleipolysulfides und des analogen Chlorides am schnellsten herbeiführen, bedeckten wir die Gefässe der Reihe nach mit rothen, gelben, grünen und blauen Gläsern und fanden, dass in dieser Reihenfolge die Wirksamkeit der Sonnenstrahlen steigt, dass also Licht von kurzer Wellenlänge besonders günstig wirkt.

Ueber den Mechanismus des Vorganges lässt sich vermuthen, dass unter dem Einfluss der Lichtschwingungen primär theilweise freie Schwefelreste aus den Thiosulfat- oder Tetrathionat-Molekülen abgespalten werden, die sich secundär zu Polysulfidgruppen zusammenschliessen. Damit steht die Thatsache im Einklang, dass ein Zusatz von einigen Milligrammen Kaliumchlorat oder noch besser von Eisenchlorid die Reaction sichtlich beschleunigt.

Schliesslich sei noch hervorgehoben, dass in den hier beschriebenen Fällen entgegen der Mehrzahl sonstiger Erfahrungen die Belichtung anders wirkt als eine Temperatursteigerung; denn im Besonderen die Chlorbleithiosulfatmischung liefert nur in der Kälte bei intensiver Bestrahlung das rothe Chlorbleipolysulfid, während in der Hitze schwarzes Schwefelblei ausfällt.

48. C. Harries und Wilhelm Haarmann: Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf ungesättigte Säureester.

(Vorgetr. von C. Harries ind. Sitzung am 11. Jan. 1901; eingeg. am 13. Jan. 1904.)

Vor ca. 3 Jahren¹⁾ haben wir der Gesellschaft über Versuche berichtet, die darauf hienzielten, die Resultate, welche sich bei dem Studium der Einwirkung von Hydroxylamin auf ungesättigte Ketone ergeben hatten, zu verallgemeinern, also festzustellen, ob auch andere Systeme von Doppelbindungen als diejenigen der Ketone zur Addition von Hydroxylamin befähigt seien. Wir haben einige Beispiele aus

¹⁾ Vergl. Diss. von W. Haarmann, Berlin 16. März 1901.