

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
C H E M I E

GEGRÜNDET

VON



OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND ZWÖLFTER BAND.

LEIPZIG, 1871.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
C H E M I E

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

HERMANN KOLBE.



BAND 4.

LEIPZIG, 1871.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.

INHALT

des vierten Bandes.

(Neue Folge.)



Erstes und zweites Heft.

(5. August.)

	Seite
Dr. C. W. Hasenbach: Beitrag zur Kenntniss der Untersalpetersäure und der salpetrigen Säure	1
Dr. E. Drechsel: Ueber Schwefelverbindungen	20
A. Lieben und A. Rossi: Ueber die Umwandlung der Ameisensäure in Methylalkohol.....	31
S. Cannizaro: Ueber den Monobenzylharnstoff.....	32
M. P. Guyot: Ueber jodochromsaures Kali	33
Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Leipzig	35
I. Fr. Pfankuch: Neue Bildungsweisen von Kohlenwasserstoffen.....	—
II. Derselbe: Ueber Sulfo- und Cyanoform.....	38
III. M. Müller: Ueber Schwefeläthyle.....	39
IV. Ernst von Meyer: Ueber die in Steinkohlen eingeschlossenen Gase.....	42
V. W. Zorn: Einwirkung der Wasserstoffsäuren auf die Chinaalkaloide	44
VI. Dr. Th. Kempf und H. Kolbe: Producte der Electrolyse des essigsauren Kalis.....	46
VII. E. Carstanjen und A. Schertel: Ueber die Einwirkung von Aethylenjodür auf Acetylenkupfer...	47
VIII. Dieselben: Versuche zur Darstellung eines Kohlenoxydecyanürs	49
IX. Dieselben: Oxydation der α Naphtylcarbonsäure...	—
X. Dieselben: Synthesen durch nascirende Ameisensäure	51
XI. L. Glutz und E. Fischer: Ueber Chlor- und Cyan-Aceton.....	52
XII. W. Wolters: Ueber einfach gechlortes Chloräthyl	57
XIII. Julius Heintze: Ueber einige Chromverbindungen	58
XIV. A. Weddige: Ueber die Einwirkung von Kalium-sulfhydrat auf Chlorbenzoyl.....	59
XV. K. Hoch und H. Kolbe: Neue Derivate der Kohlenstoffe.....	60
Ad. Claus: Ueber die Zersetzung des Traubenzuckers durch Kupferoxyd in alkalischer Lösung.....	63

Drittes und viertes Heft.

(5. September.)

	Seite
Dr. B. Wilhelm Gerland: Verhalten der schwefligen Säure zu Phosphaten und ähnlichen Verbindungen	97
Prof. Friedrich Goppelsroeder: Mittheilungen	189
I. Beitrag zur Chemie der atmosphärischen Niederschläge mit besonderer Berücksichtigung ihres Gehaltes an Salpetersäure	
II. Periodische Bestimmungen des Gehaltes verschiedener Wasserquellen Basels an Salpetersäure, in Nitratform in den Wassern enthalten	154
III. Nachträgliche Bemerkungen zur Bestimmung der Salpetersäure nach der verbesserten Marx'schen Methode	155
P. Schützenberger: Ueber eine neue Classe von Platinverbindungen	159
H. Spigatis: Ueber ein fossiles, vielleicht der Bernsteinflora angehöriges Harz	171
E. Paternò und G. Pisati: Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf das zweifach gechlorte Aldehyd	175
R. Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die Verbindungen des Ilmenium und Niobium, sowie über die Zusammensetzung der Niobminerale	178

Fünftes und sechstes Heft.

(5. October.)

R. Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die Verbindungen des Ilmenium und Niobium, sowie über die Zusammensetzung der Niobminerale. (Schluss)	193
L. Julius Heintze: Zur Kenntniss einiger Chromverbindungen	211
August Frenzel: Mineralogisches. 1) Pucherit	227
E. Budde: Ueber die Einwirkung des Lichts auf Chlor und Brom	231
Benno Franz: Tabelle über den Gehalt einer wässrigen Lösung von neutralem wolframsauren Natron	239
H. Kolbe: Moden der modernen Chemie	241
Oscar Loew: Ueber einige elektrocapillare (chemosmotische) Erscheinungen	271
W. Stein: Zur Theorie der Körperfarben	276
Derselbe: Ueber die Schwefelbestimmung im Thonerdeultramarin	281
R. Blochmann: Ueber das Calciumspectrum	282
Ch. Girard und G. Vogt: Bildung sekundärer Monoamine durch Einwirkung der Basen von der Formel $C_nH_{(2n-7)}H_2N$ auf chlorwasserstoffsäures Naphtylamin	286

Siebentes Heft.

(1. November.)

	Seite
Ch. Girard und G. Vogt: Bildung sekundärer Monoamine durch Einwirkung der Basen von der Formel $C_nH_{(2n-7)}H_2N$ auf chlorwasserstoffsäures Naphtylamin. (Schluss).....	289
A. Ditté: Darstellung und Eigenschaften eines Selenulfurs	279
Peter Griess: Ueber Uramidobenzoësäure-Aethyläther und Carboxamidobenzoësäure-Aethyläther	292
C. Troost und P. Hautefeuille: Ueber die Chloride und Oxychloride des Siliciums.....	298
Dr. J. Gottlieb: Ueber die Entstehung und Eigenschaften der Monochloreitramalsäure.....	308
H. Kolbe: Ueber die rationelle Zusammensetzung der Chloreitramalsäure.....	322
Rud. Boettger und Th. Petersen: Ueber einige Stickstoffverbindungen des Anthrachinons	324

Achtes Heft.

(6. December.)

Rud. Boettger und Th. Petersen: Ueber einige Stickstoffverbindungen des Anthrachinons. (Schluss).....	337
Gustav Wunder: Ueber die aus Glasflüssen krystallisierenden Zinn- und Titanverbindungen	339
Georg Leuchs: Beziehungen zwischen dem spec. Gewicht und dem Farbstoffgehalt des Indigos	349
August Frenzel: Mineralogisches: 2) Lithiophorit; 3) Hypochlorit; Nachtrag zu Pucherit.....	353
Dr. Gintl: Ueber die Darstellung eines Kohlenoxycyanids	362
Dr. H. Fleek: Ueber hygiënisch-chemische Untersuchungsmethoden;	364
1) Nachweisung und Bestimmung organischer Stoffe im Wasser.....	—
2) E. Schürmann: Beitrag zur Ammoniakbestimmung in Brunnen- und Flusswässern mittelst des NESSLER'schen Reagens.....	374
G. Aarland und E. Carstanjen: Zur Electrolyse der Itaconsäure	376
E. W. Prevost: Ueber monochloressigsäures und amidoessigsäures Phenol	379
H. Kolbe: Muthmaassliche Existenz zweier Kohlenoxy sulfide.....	381
Prof. Goppelsroeder: Bestimmungen des Salpetersäuregehaltes in Regenwasser, Quell-, Fluss- und Seewässern	383

Neuntes Heft.

(29. December.)

	Seite
Prof. Goppelsroeder: Bestimmungen des Salpetersäuregehaltes in Regenwasser, Quell-, Fluss- und Seewässern. (Schluss).....	385
Thomas Bolas und Ch. Groves: Ueber Vierfach-Bromkohlenstoff.....	388
H. Kolbe: Chemische Ungebühr und Unsitte.....	399
Derselbe: Nachtrag.....	404
H. Tappeiner: Ueber die Zersetzung des Eiweisses durch übermangansaures Kali.....	408
H. Kolbe: Ueber die Zersetzung der löslichen Schwefelmetalle durch Wasser.....	412
Derselbe: Ueber die reducirenden Wirkungen des vom Palladium absorbirten Wasserstoffgases. (Vorl. Mittheil.)	418
E. Carstanjen: Ueber Acetylen und Allylen.....	419
H. Kolbe: Erklärung.....	427
J. A. Barth: Zurükweisung (Brief an die Pariser Akademie der Wissenschaften).....	429
Th. Schlösing: Ueber die Trennung von Kali und Natron	429

Zehntes Heft.

(19. Januar 1872.)

Th. Schlösing: Ueber die Trennung von Kali und Natron (Schluss).....	433
A. Geuther: Chemische Mittheilungen:	
I. Zur Kenntniss des Nitrosodiäthylins.....	435
II. Ueber die Zusammensetzung des Antimonsäurehydrats	438
III. Ueber die Zersetzung des Phosphorchlorürs durch Wasser.....	440
IV. Ueber die Einwirkung von Natriumalkoholat auf Benzoesäureäther.....	445
Dr. A. Michaelis: Ueber die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Anhydride und Chloride.....	449
Dr. E. Paternò: Synthese eines neuen Phenols.....	458
Rudolf Wagner: Ueber die Kupfergewinnung in den Fabrikdistricten von Newcastle am Tyne.....	459
H. Kolbe: Chemischer Rückblick auf das Jahr 1871.....	464
Berichtigungen zu Bd. 3 und 4.....	469
Sachregister.....	470
Autorenregister.....	477





Beitrag zur Kenntniss der Untersalpetersäure und der salpetrigen Säure;¹⁾

von

Dr. C. W. Hasenbach.

In der Zeitschrift für Chemie N. F. 2. 66 veröffentlichte Dr. Nylander in einer vorläufigen Notiz „Ueber Untersalpetersäure“ die Beobachtung, dass die bei Oxydation der arsenigen Säure mit Salpetersäure auftretenden Dämpfe nicht, wie man bisher geglaubt, salpetrige Säure, sondern Untersalpetersäure seien.

Aus der blauen Flüssigkeit, welche man durch Condensation dieser Dämpfe erhält, lasse sich ein Theil durch fractionirte Destillation gewinnen, der bei 13° siede und dessen Formel sich aus der Analyse und seiner Dampfdichte als NO_2 ergebe, es sei dies mithin eine der Untersalpetersäure isomere Verbindung.

Diese meines Wissens bis jetzt nur von Nylander gemachte und auch von ihm keineswegs definitiv festgestellte Beobachtung schien mir so interessant, dass ich es für lohnend hielt, seine Versuche zu wiederholen.

Zur Darstellung jener blauen Flüssigkeit bediente ich mich eines ganz aus Glas zusammengesetzten Apparates, bestehend aus einem Entwicklungskolben, einer als Trockengefäß dienenden *Wolfschen* Flasche und einem Ableitungsröhr, welches die Dämpfe in das Condensationsgefäß führte. Zum Trocknen derselben benutzte ich anfangs Stücke von Chlorcalcium; da jedoch das Product hierdurch mit Chlor

¹⁾ Aus den Berichten der Königl. Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig.

2 Hasenbach: Beitrag zur Kenntniss der

verunreinigt wird, so liess ich das Chlorcalcium fort und entwässerte die erhaltene Flüssigkeit mit calcinirtem Kupfervitriol. —

Die arsenige Säure wurde in Stücken angewandt, die Salpetersäure hatte nach Vorschrift Nylander's ein spec. Gew. von 1,33. — Die Reaction beginnt leicht, und geht, wenn einmal eingeleitet, ohne Anwendung von Wärme bis zu Ende. — Der Apparat füllt sich hierbei mit braunen Dämpfen, im vorgelegten Condensationsgefäss sammelt sich eine schöne tiefblaue Flüssigkeit, während reichlich Stickoxydgas entweicht.

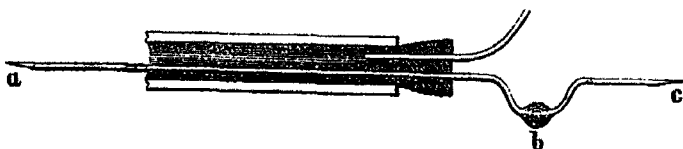
Die Flüssigkeit wurde aus einem Kölbchen mit eingeschliffenem Thermometer rectificirt, sie begann bei 2° unter Abgabe von viel Stickoxydgas zu sieden, der Siedepunkt stieg rasch bis 10°. Von da an bis etwa 13° wurde er constant, entweichendes Stickoxyd war kaum mehr wahrzunehmen. Zwischen 13 und 22° fand weiterhin wieder rasches Steigen der Siedetemperatur statt, von wo ab dann der Rest constant bei 22° und von der Farbe der braunen Untersalpetersäure überging. — Der zwischen 10 und 13° siedende Theil der Flüssigkeit wurde wiederholt rectificirt, wobei anfangs stets reichlich Stickoxyd entwich und zuletzt ein höher siedendes Product zurückblieb, was auf eine Zersetzung während des Siedens hindeutet. — Die Dämpfe desselben sind auffallend verschieden von denen der Untersalpetersäure, sie sind nicht wie diese rothbraun, sondern gelbbraun. —

Ein Präparat von constantem Siedepunkt konnte ich durch Rectification nicht erhalten, ich verwandte schliesslich das zwischen 10 und 13° Uebergegangene zur Analyse.

Die Ausführung derselben ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden, weshalb ich das hierbei angewandte Verfahren genauer beschreibe. Die Substanz wurde gasförmig durch eine ca. 50 Cm. lange mit Kupferdrehspänen gefüllte Glasröhre geleitet, welche in einem Verbrennungsofen zum Glühen gebracht war. Der Stickstoff wurde aus dem Volumen, der Sauerstoff aus dem durch nach-

Untersalpetersäure und der salpetrigen Säure. 3

herige Reduction des oxydirten Kupfers erhaltenen Wasser bestimmt. — Das hintere Ende des Rohres war mit einem doppelt durchbohrten Cautschuk-Stopfen geschlossen; durch die eine Bohrung desselben ging das Gefäss, welches die zu analysirende Substanz eingeschmolzen enthielt, durch die andere führte ein Zuleitungsrohr für Kohlensäure zur Verdrängung der Luft aus dem Apparat. — Die Gestalt des Gefässes, in welches ich die Substanz für die Analyse einschmolz, zeigt beistehende Figur. — Das Ende *a* führt durch die Bohrung des Stopfens in das Verbrennungsrohr, die fein ausgezogene



Spitze desselben reicht mindestens 2'' hinter den Cautschukstopfen. — Die Kugel *b* muss die sämtliche Substanz so aufnehmen können, dass sich alles im unteren Theil derselben sammelt, ohne das Rohr abzusperren.

Um das Gefäss mit der Flüssigkeit zu füllen, wurde zuerst durch Einleiten von Kohlensäure bei *c* die Luft aus demselben verdrängt, dann die Spitze *c* zugeschmolzen und das Gewicht bestimmt; hierauf wurde das zu analysirende Quantum der Flüssigkeit aufgesogen und die Spitze *a* zugeschmolzen, die Gewichtszunahme giebt das Gewicht der Substanz.

Nachdem der Apparat mit Kohlensäure gefüllt und das Kupfer zum Glühen erhitzt worden war, wurde die Spitze *a* durch Drücken gegen die Wand des Verbrennungsrohres abgebrochen.

Wird die Kugel *b* gehörig abgekühlt, so verdampft die Flüssigkeit in ihr langsam und sehr gleichmässig, so dass eine vollkommene Zersetzung der Dämpfe erzielt wird. Wenn man ausserdem während der ganzen Operation einen langsamen Strom Kohlensäure mit den Dämpfen der Substanz zugleich einleitet, und Sorge trägt, dass die Spitze *a* des Gefässes nicht zu nahe am Stopfen abbricht,

4 Hasenbach: Beitrag zur Kenntniss der

was bei geeignetem Aussehen derselben leicht und sicher gelingt, so wird der Cautschuk nur wenig, immerhin aber merklich, von den Dämpfen der Substanz angegriffen.

Mehrere in dieser Weise ausgeführte Analysen ergaben folgende Resultate:

D) 0,3998 Grm. Subst.	107,5 Co. N.	13,5°	761 Mm. Bar.-St.	= 0,1261 Grm.
II) 0,2757 „ „	72,5 „ N.	10°	763 „ „	= 0,0869 „
III) 1,1569 „ „	292 „ N.	8°	735 „ „	= 0,3488 „
IV) 0,4119 „ „	107,5 „ N.	9,5°	745 „ „	= 0,1283 „

Die Bestimmungen des Sauerstoffs gaben unbefriedigende Resultate, ich vermag den Grund davon nicht anzugeben.

Die Formel NO_2 verlangt:

$$\text{N} = 14 = 30,4 \text{ p.C.}$$

$$\text{O}_2 = 32 = 69,6 \text{ p.C.}$$
$$\frac{\quad}{46 \quad 100,0}$$

gefunden wurde

I.	II.	III.	IV.
31,5	31,5	30,1	30,6 p.C. N.

Die gefundene procentische Zusammensetzung stimmt also mit der der Untersalpetersäure ziemlich überein.

Der zwischen +2 und 10° übergehende Theil der zuerst erhaltenen Flüssigkeit hat einen höheren Gehalt an Stickstoff, ein bei 2—4° siedendes Destillat gab 33,1 p.C. N. Der bei 22° siedende Theil zeigt, wie schon erwähnt, Farbe und die sonstigen Eigenschaften der braunen Untersalpetersäure.

Es scheint hiernach, als ob die bei Oxydation der arsenigen Säure mit Salpetersäure auftretenden Dämpfe ein Gemenge von Substanzen sind, von denen die eine 30,5 p.C., die andere einen höheren Gehalt an Stickstoff hat.

Die Dampfdichtebestimmung des bei 10—13° siedenden Theils der Flüssigkeit wurde nach der Methode von Dumas ausgeführt, mit folgendem Ergebniss:

Gewicht des Kolbens + Luft	= 80,0778 Grm.
Temperatur { während des {	10°
Bar.-Stand { Wägens {	748 Mm.

Untersalpetersäure und der salpetrigen Säure. 5

Gewicht des Kolbens + Dampf =	80,2874 Grm.
Temperatur } beim	100°
Bar.-Stand } Zerschmelzen	748 Mm.
Capacität des Kolbens	468 Cc.

Demnach ist die gefundene Dampfdichte = 2,177. Die theoretische, auf die Formel NO_2 berechnet = 2,061.

Nylander hat bei seinen Versuchen über diesen Gegenstand denselben Gang eingeschlagen, den ich so eben ausführlich besprach und hat, wie schon oben bemerkt, aus den Resultaten der Gewichtsanalyse und der Dampfdichtebestimmung die Vermuthung geschöpft, dass die von ihm dargestellte Flüssigkeit eine isomere Modification der Untersalpetersäure sei. — Ich wusste mir die Thatsachen Anfangs auch nicht anders zu deuten.

Indessen musste es auffallen, dass die Flüssigkeit keinen constanten Siedepunkt zeigte, und dass sie sich beim Sieden in Untersalpetersäure und Stickoxyd zersetzt; — namentlich die letzte Erscheinung lässt sich mit der Annahme Nylander's, dass dieselbe eine isomere Untersalpetersäure sei, nicht wohl vereinigen.

Beim Durchgehen der auf diesen Gegenstand bezüglichen Literatur wurde mir klar, dass Fritzsche, dem wir die Kenntniss der salpetrigen Säure verdanken, mit derselben Flüssigkeit gearbeitet haben muss, die man auch bei Oxydation der arsenigen Säure durch Salpetersäure erhält. Er stellte seine salpetrige Säure durch Zersetzung von Untersalpetersäure mit Wasser dar, und beschreibt das erhaltene Product, namentlich sein Verhalten beim Sieden, so eingehend, dass mir kein Zweifel bleibt, die von Fritzsche erhaltene Flüssigkeit sei genau dieselbe Substanz, welche Nylander für Untersalpetersäure hielt. (Dies. Journal 22, 21.)

Die Zusammensetzung seines Präparats ermittelte Fritzsche aus der Menge des übermangansäuren Kali's, welche es brauchte, um zu Salpetersäure oxydirt zu werden; es ergab sich, dass dasselbe mindestens 93 p.C. salpetriger Säure enthielt. (Dies. Journal 53, 86).

Da die von Nylander dargestellte Flüssigkeit schon

6 Hasenbach: Beitrag zur Kenntniss der

bei ihrer Siedetemperatur in Stickoxyd und Untersalpetersäure zerfällt, so glaubte ich eine vollkommene Zersetzung in diese beiden Bestandtheile erzielen zu können, indem ich die Dämpfe einer höheren Temperatur aussetzte.

Ein in dieser Richtung angestellter Versuch, bei welchem ich den Dampf der Flüssigkeit durch ein erhitztes Verbrennungsrohr leitete, führte zu überraschenden Resultaten.

Die braune Farbe desselben verschwand in den erhitzten Theilen des Rohres vollkommen, und kam erst im kälteren Theil wieder zum Vorschein. Wahrscheinlich beruht diese Entfärbung auf einer Dissociation in Stickoxyd und Sauerstoff.

Aus dem Condensationsgefäß sah ich, meiner Vorsetzung entgegen, nicht die geringste Menge Stickoxydgas entweichen; die Flüssigkeit hat augenscheinlich durch das Sieden und das nachherige Durchleiten durch das ziemlich stark erhitzte Rohr keine Veränderung erlitten. Da die angewandte Flüssigkeit sich schon bei ihrer Siedetemperatur unter Abgabe beträchtlicher Mengen von Stickoxyd zersetzt, so könnte letzteres in der condensirten Flüssigkeit sich aufgelöst befinden, oder es könnte schon in dem erhitzten Rohr aufgenommen worden sein. In beiden Fällen würde die ursprünglich angewandte Substanz resultiren.

Die erste Annahme wird durch einen Versuch Péligot's widerlegt, (Ann. Chem. Pharm. 39, 327), welcher bei niederer Temperatur Untersalpetersäure mit Stickoxyd behandelt hat, wobei nur geringe Mengen des letzteren unter Bildung von salpetriger Säure aufgenommen wurden, welche die Untersalpetersäure nur grün färbte, während ich bei meinem vorhin angeführten Versuch eine prächtig blaue Flüssigkeit erhielt; es blieb mithin nur noch die zweite Annahme übrig.

Ist dieselbe richtig, so muss Untersalpetersäure die Fähigkeit besitzen, sich in höherer Temperatur mit Stickoxyd zu salpetriger Säure zu verbinden, ferner muss Stickoxyd und Sauerstoff, im Volumverhältniss von 4 : 1

Untersalpetersäure und der salpetrigen Säure. 7

(in welchem sie in der salpetrigen Säure enthalten sind) durch erhitzte Röhren geleitet, sich zu dieser Verbindung vereinigen lassen.

Meine in dieser Richtung angestellten Versuche haben jene Voraussetzungen bestätigt.

Als ich den Dampf von Untersalpetersäure gemengt mit Stickoxydgas durch ein erhitztes Rohr leitete, condensirte sich in der Vorlage eine Flüssigkeit von der Farbe und den sonstigen Eigenschaften der salpetrigen Säure. Der Apparat, dessen ich mich zu dem Versuch bediente und der im Verlauf der Arbeit noch mehrmals erwähnt wird, bestand in einem Verbrennungsrohr, welches auf einem Gasofen erhitzt werden konnte; das eine Ende desselben war dünn ausgezogen und vertical nach unten gebogen, es wurde in ein Einschmelzrohr geführt, welches als Condensationsgefäß diente. Mit dem Verbrennungsrohr wurde am anderen Ende ein Fractionirkölbchen voll Untersalpetersäure verbunden und durch letztere ein Strom trocknen Stickoxydgases geleitet, welcher die Flüssigkeit zur langsamen Verdampfung brachte, und den Dampf durch das erhitzte Rohr trieb.

Damit Stickoxyd und Sauerstoff sich zu [salpetriger Säure verbinden, muss man ersteres stets im Ueberschuss zutreten lassen, was sich leicht nach dem aus der Vorlage entweichenden Stickoxydgas reguliren lässt. Auch die hierbei resultirende Flüssigkeit zeigt alle Eigenschaften der von Fritzsche beschriebenen salpetrigen Säure.

Durch diesen Versuch wird die von Reinsch ausgesprochene Behauptung, dass die nach Fritzsche dargestellte Flüssigkeit nicht Salpetrigsäure-Anhydrid, sondern das Hydrat derselben sei, widerlegt. Reinsch (dies. Journal 53, 86.) hält es für unwahrscheinlich, dass aus einer wässrigen Lösung das Anhydrid einer Säure abdestilliren könne, scheint aber dabei unberücksichtigt zu lassen, dass Fritzsche nur soviel Wasser zur Untersalpetersäure setzte, als zu deren Zerlegung in salpetrige Säure und Salpetersäure gebraucht wird. Einen begründeteren Einwurf hätte er gegen die von Fritzsche

8 Hasenbach: Beitrag zur Kenntniss der

gemachte Analyse der Substanz machen können, da nicht nur salpetrige Säure sondern auch Untersalpetersäure, mit der sein Präparat unzweifelhaft verunreinigt war, Chamaeleon-Lösung entfärbt, während er aus der ganzen Menge des verbrauchten übermangansauren Kali auf den Gehalt seiner Flüssigkeit an salpetriger Säure schliesst.

Die beiden vorerwähnten Versuche sind bereits von andern Chemikern angestellt worden, in der Hoffnung hierbei salpetrige Säure zu erhalten, nur mit dem Unterschiede, dass bei starker Abkühlung operirt wurde.

Péligot (Ann. Chem. Pharm. 39, 327.) leitete durch stark abgekühlte Untersalpetersäure, die sich in einem Liebig'schen Kaliapparat befand, Stickoxydgas und erhielt dabei eine grünlich gefärbte Flüssigkeit, aus der sich geringe Mengen eines blauen Destillats gewinnen liessen, jedenfalls Untersalpetersäure, die durch etwas salpetrige Säure blau gefärbt war.

Hierbei findet nur eine beschränkte Aufnahme von Stickoxyd statt. Sobald ein bestimmtes Verhältniss zwischen Untersalpetersäure und der blauen Flüssigkeit erreicht ist, hört die weitere Bildung der letzteren auf, indem nach Péligot's Annahme eine Art Gleichgewichts-Zustand zwischen beiden eintritt.

Beim Durchleiten eines Gemenges von 4 Volumen Stickoxyd- und 1 Volumen Sauerstoffgas durch stark abgekühlte Röhren erhielt Péligot eine grünliche Flüssigkeit, welche in einem Fall auch krystallinisch erstarrt erhalten wurde, und welche Mitscherlich für reine salpetrige Säure hielt. Dieselbe muss auch wohl als ein Gemenge von Untersalpetersäure und salpetriger Säure betrachtet werden.

Während also bei dem ersten Versuch Péligot's nur eine geringe Menge Stickoxyd aufgenommen wurde, im zweiten nur wenig mehr, als zur Bildung von Untersalpetersäure erforderlich ist, findet bei höherer Temperatur eine wie es scheint vollkommene Vereinigung von Untersalpetersäure resp. Sauerstoff mit Stickoxydgas zu salpetriger Säure statt.

Untersalpetersäure und der salpetrigen Säure. 9

Die mit der auf diese Weise erhaltenen Substanz ausgeführten Analysen gaben folgende Resultate:

I) 0,8906 Grm. Subst.	123 Cc. N. 15°	751 Mm. Bar.-St.	= 0,1407 Grm. N.
	0,2795 Grm. H ₂ O	=	0,2888 " O.
II) 0,6178 " "	183,5 Cc. N. 6°	756 " "	= 0,2224 " N.
	0,4447 Grm. H ₂ O	=	0,3953 " O.

Die Formel N₂O₃ verlangt:

$$\begin{array}{r} \text{N}_2 = 28 = 36,8 \text{ p.C.} \\ \text{O}_3 = 48 = 63,2 \text{ p.C.} \\ \hline 76 \quad 100,0 \end{array}$$

Gefunden wurden:

I.	II.
N = 36 p.C.	36 p.C.
O = 63,5 p.C.	64 p.C.

Die analysirte Flüssigkeit stimmt also in ihrer procentischen Zusammensetzung mit der der salpetrigen Säure überein. Wenn die Resultate der gelieferten Analysen auch nicht den strengsten Anforderungen entsprechen, die man an dieselben stellen darf, so sei zu ihren Gunsten bemerkt, dass in der Corrodierung des unvermeidlichen Gummistopfens durch die Dämpfe der salpetrigen Säure eine Fehlerquelle liegt, die sich auch bei der sorgfältigsten Arbeit nicht ganz vermeiden lässt, und welche ein Deficit an Stickstoff herbeiführen muss.

Die beschriebene einfache Darstellungsmethode liefert die salpetrige Säure nicht nur sehr leicht in grösseren Mengen, sondern auch fast ganz rein.

Da die salpetrige Säure sich beim Sieden ausserordentlich rasch in Stickoxyd und Untersalpetersäure zersetzt, so können die Versuche, ihre Dampfdichte zu bestimmen, kein befriedigendes Resultat geben; ein nach der von Landolt (Ann. Chem. Pharm. 116, 177.) angegebenen Methode ausgeführter Versuch ergab die Dampfdichte = 1,871, die berechnete Dampfdichte ist 2,632.

Die physikalischen Eigenschaften der von mir dargestellten salpetrigen Säure stimmen mit der von Fritzsche und nach ihm in den Lehrbüchern beschriebenen überein.

Sie ist bei gewöhnlicher Temperatur eine tief dunkel-

10 Hasenbach: Beitrag zur Kenntniss der

blaue, bewegliche Flüssigkeit; bei etwa -10° geht die Farbe in ein prächtiges indigblau über. Die Flüssigkeit kann bei einer Temperatur von -30° nicht zum Erstarren gebracht werden, und verändert bei dieser Temperatur ihre blaue Farbe nicht.

Die Dämpfe sind weniger intensiv gefärbt als die der Untersalpetersäure. Sie beginnt bei 2° zu sieden und erleidet während des Siedens die schon früher besprochene Zersetzung. Im Wasser sinkt sie zu Boden, ist dasselbe stark abgekühlt und in sehr grossem Ueberschuss zugegen, so löst sie sich darin mit blauer Farbe; ob hierbei das Hydrat gebildet wird, konnte ich nicht constatiren.

Obige Versuche über die Umwandlung der Untersalpetersäure in salpetrige Säure bestätigen die schon von Müller (Ann. Chem. Pharm. 122, 1.) gemachte Beobachtung, dass die Untersalpetersäure in höherer Temperatur leichter Verbindungen eingeht, als im flüssigen Zustande.

Müller schreibt diese Verschiedenheit der Affinitätsgrade der Verschiedenheit des Moleküls bei höherer und niederer Temperatur zu. Eine Reihe von Dampfdruckbestimmungen, welche er ausführte, machen es wahrscheinlich, dass das Molekül der flüssigen Untersalpetersäure der Formel N_2O_4 , das der dampfförmigen oberhalb 100° der Formel NO_2 entspricht, letzteres wäre ein einwerthiger, ersteres ein gesättigter Atomcomplex.

Auch meine Versuche stehen mit dieser Annahme im Einklange. Dass flüssige Untersalpetersäure kein, oder doch nur wenig Stickoxyd aufzunehmen vermag, kommt daher, weil die Affinität des Stickoxyds zu dem Molekül NO_2 nicht gross genug ist, um das Molekül $\left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ NO_2 \end{array} \right.$ auseinander zu reissen. Die Vereinigung beider zu salpetriger Säure erfolgt aber leicht und vollkommen, wenn das Stickoxyd mit der Verbindung NO_2 zusammentrifft, und dies ist der Fall bei höherer Temperatur.

Wenn diese Annahme richtig ist, so muss es gelingen; die Untersalpetersäure in höherer Temperatur mit Körpern

Untersalpetersäure und der salpetrigen Säure. 11

zu verbinden, welche in der Kälte keine Einwirkung auf dieselbe haben. Chlor wirkt auf stark abgekühlte Untersalpetersäure gar nicht ein, als ich aber ein Gemenge von Chlor und den Dämpfen von Untersalpetersäure durch ein stark erhitztes Verbrennungsrohr leitete, fand darin eine vollkommene Vereinigung beider statt. Das Gemenge, welches vor dem Erhitzen die bekannte braune Farbe der Untersalpetersäure-Dämpfe besass, war, nachdem es das Rohr passirt hatte, hellgelbbraun und in der Vorlage hatte sich eine Flüssigkeit condensirt von den Eigenschaften des Salpetersäure-Chlorids NO_2Cl .

Wenn man dafür Sorge trägt, dass das Chlor stets im Ueberschuss bleibt, so erhält man ein Product, welches nach einmaliger Rectification als rein angesehen werden kann.

0,1135 Gr. Subst. gaben 0,2082 Gr. Ag. Cl = 0,0502 Gr. Cl = 44,2 p.C. Cl.
Die Formel NO_2Cl verlangt 43,5 p.C. Cl.

Versuche, in derselben Weise das Jodid der Salpetersäure zu erhalten, führten zu keinem Resultate, dagegen gelang es leicht, das Brom zur Untersalpetersäure zu addiren.

Als Landolt (Ann. Chem. Pharm. 116, 177.) in seiner schönen Arbeit über die sog. Bromsalpetersäure, durch stark abgekühltes Brom Stickoxyd leitete, bis dasselbe nicht mehr aufgenommen wurde, erhielt er eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung NO_2Br (alte Formel, O = 8) d. i. bromsalpetrige Säure.

Beim Sieden zersetzt sich dieselbe, wie die salpetrige Säure, unter Abgabe von Stickoxyd, und man erhält als Rückstand eine Verbindung von der Formel NO_2Br_2 (a. F.). Landolt nennt sie Bromuntersalpetersäure, und betrachtet sie als eine Untersalpetersäure NO_4 (a. F.), in der 2O durch 2 Br. vertreten sind.

Auch diese Verbindung ist unbeständig, sie zersetzt sich beim Sieden und es hinterbleibt eine Flüssigkeit von der Formel NO_2Br_3 (a. F.), welche nach Landolt's Annahme einer Salpetersäure entspricht, in der 3 Aeq. O durch 3 Aeq. Br vertreten sind, er bezeichnet sie als

12 Hasenbach: Beitrag zur Kenntniss der

Bromsalpetersäure. — Das eigentliche Bromid der Salpetersäure hat er auf diese Weise nicht erhalten.

Als ich ein Gemenge der Dämpfe von Brom und Untersalpetersäure durch ein erhitztes Brennungsrohr leitete, erhielt ich im Condensationsgefäss eine Flüssigkeit von eigenthümlich schwarzbrauner Farbe. — Es liess sich daraus ein zwischen 19 und 20° constant siedendes Product gewinnen, der Rest ging bei der Siedetemperatur des Broms über.

Nach mehrmals wiederholter Rectification des bei 19° siedenden Theiles wurde derselbe mit Wasser zersetzt und die gebildete Bromwasserstoffsäure bestimmt.

Es wurden gefunden: 34,7 p.C. Brom, die Formel NO_2Br erfordert 63,5 p.C. Brom. — Nachdem die Flüssigkeit nochmals mit Bromdampf bei höherer Temperatur behandelt worden war, enthielt sie 32,2 p.C. Brom.

Es wurde nun eine grössere Quantität der Flüssigkeit dargestellt und nach jeder erneuten Rectification das Product analysirt, der Bromgehalt fiel von 33,1 auf 28,7 p.C.; nach jeder Rectification blieb im Kolben ein höher siedender Rückstand. Die Portion mit 28,7 p.C. Brom enthielt 23 p.C. Stickstoff, ihre Dampfdichte war 2,502.

Hieraus ergibt sich, dass die erhaltene Flüssigkeit keine einfache Verbindung, sondern ein Gemenge ist.

Auffallend erscheint hierbei nur der im Anfang stets ganz constante Siedepunkt. — Da Chlor und Untersalpetersäure in höherer Temperatur sich unzweifelhaft zu dem Chlorid der Salpetersäure verbinden, so darf man wohl annehmen, dass Brom und Untersalpetersäure unter gleichen Umständen das entsprechende Bromid geben, welches aber beim Sieden zum Theil in seine Bestandtheile zu zerfallen scheint.

Es lag nahe, die Darstellung der entsprechenden Cyanverbindung zu versuchen.

Die Vereinigung von Cyan und Untersalpetersäure erfolgt leicht bei höherer Temperatur, die resultirende Verbindung setzt sich in seideglänzenden Nadeln im Condensations-Gefäss an; sie dürfte ihrer Bildungs-

weise nach als das Cyanid der Salpetersäure zu betrachten sein. — Es ist indessen dringend abzurathen, sich mit diesem Körper zu beschäftigen, da er mit furchtbarer Heftigkeit ohne nachweisbare Ursache selbst bei starker Abkühlung explodirt.¹⁾ Analytisch seine Zusammenstellung festzustellen war aus diesem Grunde unmöglich.

Sehen wir, wie die Untersalpetersäure sich gegen zweiwerthige Radicale und andere Körper verhält.

Die Untersalpetersäure nimmt weder bei höherer noch bei niederer Temperatur unmittelbar Sauerstoff auf; meine Erwartung, so das Salpetersäureanhydrid zu erhalten, ist nicht erfüllt.

Anders verhält sich salpetrige Säure; ich untersuchte hierbei zuerst das Verhalten von Sauerstoff gegen salpetrige Säure bei höherer Temperatur, und bediente mich hierzu des Apparates, welchen ich bei Darstellung der salpetrigen Säure S. 7 näher beschrieben habe. — In das Fractionirkölbohen brachte ich salpetrige Säure und leitete durch dieselbe einen Strom trocknen Sauerstoffgases, der die Flüssigkeit langsam verdampfte und den Dampf durch das erhitzte Rohr trieb. Ich erhielt dadurch im Condensations-Gefäss eine Flüssigkeit von den Eigenschaften der Untersalpetersäure, aber auch schon in dem Kölbohen wurde die salpetrige Säure, noch ehe sie verdampft war, in Untersalpetersäure übergeführt. Es scheint hiernach, als ob sich salpetrige Säure und Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Untersalpetersäure verbinden.

Dieses Verhalten der salpetrigen Säure lässt sich vortheilhaft zur Reindarstellung der Untersalpetersäure benutzen. Nach verhältnissmässig kurzem Durchleiten eines Sauerstoffstromes durch rohe, Untersalpetersäure enthaltende salpetrige Säure war die blaue Farbe der letzteren

¹⁾ Ich hatte hier, wie bei allen meinen Versuchen, die Vorsicht gebraucht, die erste Einwirkung mit möglichst kleinen Quantitäten zu probiren, die Menge der gebildeten Substanz konnte bei weitem noch nicht ein Gramm betragen, dennoch richtete dieselbe bei ihrer Explosion eine ganz unglaubliche Zerstörung an.

14 Hasenbach: Beitrag zur Kenntniss der

Säure bald verschwunden und in die der Untersalpetersäure übergegangen, dabei nahm das Volumen der Substanz nicht ab, sondern eher zu.

Dass dieser Vorgang nicht etwa einem Verdampfen der leichter flüchtigen salpetrigen Säure durch den Gasstrom zugeschrieben werden kann, ergibt sich daraus, dass Kohlensäure eine Entfärbung der unreinen Untersalpetersäure nicht herbeiführte.

Das gleiche Verhalten zu Sauerstoff zeigt die blaue Flüssigkeit, welche Nylander durch Erwärmen von arseniger Säure mit gewöhnlicher Salpetersäure erhielt, und von der er vermuthete, dass sie mit der gewöhnlichen Untersalpetersäure isomer sei.

Ich glaube es somit als erwiesen betrachten zu dürfen, dass die Nylander'sche Flüssigkeit ein Gemenge von viel Untersalpetersäure und wenig salpetriger Säure ist. Die Resultate der Analysen stimmen allerdings leidlich mit der Zusammensetzung der Untersalpetersäure überein, doch wird sich auch bei ihm, so wie bei mir, der Stickstoffgehalt etwas zu hoch ergeben haben, während die Fehlerquellen der Methode ein Deficit an Stickstoff bedingen.

Es erklärt sich nun einfach auch die Thatsache, dass Nylander bei seinen Versuchen die Dampfdichte der Untersalpetersäure fand. Die salpetrige Säure, als leichter siedender Theil des Gemenges verdampfte zuerst, und der Versuch ergab die Dampfdichte des Restes, der zurückbleibenden Untersalpetersäure.

Es ist auffallend, dass über die Siedetemperatur einer so lange bekannten und wohl studirten Substanz, wie die Untersalpetersäure, so abweichende Angaben existiren. Péligot fand sie bei 22°, Dulong bei 28°. — Der Grund dieser abweichenden Beobachtungen scheint in der schwierigen Reindarstellung der Untersalpetersäure zu liegen.

Ich erhielt bei den verschiedenen Darstellungen des Präparats aus salpetersaurem Blei immer ein grünlich gefärbtes Product, welches bei niederer Temperatur durch die ganze Masse erstarrte und constant bei 22° siedete. — Der

Untersalpetersäure und der salpetrigen Säure. 15

hierbei zuerst übergehende Theil, (etwa die Hälfte) war grün, der Rest von der Farbe der Untersalpetersäure, beide Theile krystallisirten gleich leicht und vollständig. Es ist denkbar, dass jenem Producte etwas salpetrige Säure beigemischt ist, welche durch fractionirte Destillation sich nicht entfernen lässt. — Da salpetrige Säure neben freiem Sauerstoff nicht bestehen kann, so ist es leicht, diese Verunreinigung zu beseitigen.

Um sicher zu sein, ein von salpetriger Säure ganz reines Präparat zu haben, behandelte ich den braunen Theil der bei 22° siedenden Untersalpetersäure mit Sauerstoff bei höherer Temperatur. — Der Siedepunkt der Flüssigkeit erhöhte sich hierdurch auf $25-26^{\circ}$ und möchte ich diese Temperatur als den wahren Siedepunkt der reinen Untersalpetersäure erachten.

Die Einwirkung der Schwefel-Sauerstoff-, und Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen auf einander ist der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen.

Dela Provostaye (Ann. Chem. Pharm. 118, 377.) liess flüssige schweflige Säure und flüssige Untersalpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf einander einwirken, und erhielt dabei nach drei Tagen eine krystallinische Masse, die, auf ca. 200° erhitzt, der Formel NO_3SO_3 (a. F.) entsprach.

Bei Einwirkung von Untersalpetersäure auf Schwefelsäure-Anhydrid erhielt Weber (dies. Journal 21, 401.) einen Körper, dem er die Formel NO_4SO_3 (a. F.) giebt, derselbe zersetzt sich leicht und es bleibt die Verbindung von dela Provostaye zurück. —

Letzteren Körper erhielten auch Rose und Brüning (Pogg. Ann. 47, 605.) als sie Schwefelsäure-Anhydrid mit Stickoxyd behandelten.

Als ich schweflige Säure und dampfförmige Untersalpetersäure durch ein erhitztes Verbrennungsrohr leitete, setzte sich dicht hinter der Flamme ein gelbes Oel ab, welches an den kälteren Stellen zu einem weissen, krystallinischen Körper erstarrte. Dasselbe zersetzte sich mit

16 Hasenbach: Beitrag zur Kenntniss der

Wasser unter Abgabe brauner Dämpfe, in der Lösung blieb Schwefelsäure, dieselbe wurde als schwefelsaurer Baryt bestimmt und hierbei folgende Zahlen gefunden.

I) 0,5172 Grm. Substanz gaben 1,0485 Grm. BaSO₄.

II) 0,4223 " " " 0,8395 " "

hieraus berechnet sich der Schwefelgehalt

I.	II.
27,7 p.C.	27,3 p.C.

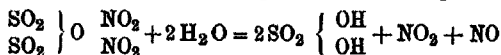
Der Formel NO₃2 SO₃ (O = 8) entspricht ein Schwefelgehalt von 27,3p.C.; es unterliegt also wohl keinem Zweifel, dass der von mir erhaltene Körper die Rose'sche Verbindung ist.

Alle Forscher, die denselben bisher dargestellt haben, stimmen darin überein, dass ihm die Formel NO₃2 SO₃ (a. F.) zukomme, sie nehmen also an, dass salpetrige Säure als solche darin enthalten sei. Gegen diese Annahme spricht aber meiner Meinung nach die Zersetzung des Körpers mit Wasser in Schwefelsäure, salpetrige Säure und Stickoxyd.

Diese Zersetzung erklärt sich dagegen sehr einfach, wenn man die von Armstrong vorgeschlagene Formel

$$\left. \begin{array}{l} \text{SO}_2 \\ \text{SO}_2 \end{array} \right\} \text{O} \left. \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{NO}_2 \end{array} \right. \text{annimmt.}$$

Sie verläuft dann nach folgender Gleichung:



Die hierbei gebildete Untersalpetersäure zersetzt sich dann mit Wasser weiter in salpetrige Säure und Salpetersäure.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur findet eine Vereinigung von schwefliger Säure und Untersalpetersäure zu einem festen weissen Körper statt. — Leider wollte es mir nicht gelingen, grössere Mengen davon darzustellen. — Mehrere Analysen, die ich mit allerdings sehr kleinen Quantitäten vornahm, ergaben, dass derselbe weniger Schwefel enthält, als die Rose'sche Verbindung, ich möchte es daher für wahrscheinlich halten, dass er nach der Formel

$$\text{SO}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{NO}_2 \end{array} \right. \text{ zusammengesetzt ist.}$$

Untersalpetersäure und der salpetrigen Säure. 17

Kohlenoxydgas wird durch Untersalpetersäure zum Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Kohlensäure oxydirt, zum Theil verbindet es sich damit zu einer sehr flüchtigen Flüssigkeit, die sich mit Wasser unter Aufbrausen zersetzt; auch hiervon erhielt ich nur sehr kleine Quantitäten, leider zu wenig, um die Eigenschaften des Products daran studiren zu können.

Bringt man flüssige Untersalpetersäure und Benzol zusammen, so färbt sich das Gemenge durch Reduction der Untersalpetersäure sofort grün.

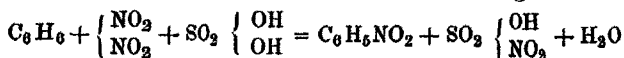
In geschlossenen Gefässen ist nach Verlauf einiger Wochen, bei freiem Zutritt der Feuchtigkeit der Luft dagegen schon nach einigen Tagen, die Hauptmasse des Benzols in Nitrobenzol übergeführt, während sich an den Wänden des Gefässes eine ziemlich beträchtliche Menge farbloser gestreifter Nadeln ansetzt. Sehr viel rascher verläuft der Process im zugeschmolzenen Rohr beim Erhitzen auf ca. 60°.

Jene Krystalle erwiesen sich als Oxalsäure; es scheint demnach, dass die erste Einwirkung der Untersalpetersäure auf Benzol eine tief eingreifende ist, hierbei kann aus der Untersalpetersäure Salpetersäure entstehen, die dann nitrirend auf das unzersetzte Benzol wirkt. Dass die Untersalpetersäure als solche eine Nitrirung nicht bewirkt, wird dadurch wahrscheinlich gemacht, dass die Bildung des Nitrobenzols in geschlossenen Gefässen sehr langsam vor sich geht und im Verhältniss steht zur Bildung der Oxalsäure, während bei Zutritt der Feuchtigkeit der Luft, welche die Bildung von Salpetersäure bewirkt, rasch Nitrirung eintritt.

Setzt man zu dem Gemenge von Benzol und Untersalpetersäure concentrirte Schwefelsäure, so bräunt sich die Masse unter Wärmeentwicklung, und auf dem Boden des Gefässes sammelt sich ein krystallinisches Pulver. — Versetzt man nun, nachdem die Einwirkung einige Zeit gedauert hat, mit Wasser, so entweicht ein Theil der Untersalpetersäure in dicken rothen Dämpfen, während die ganze Masse des Benzols in Nitrobenzol übergeht. — Hierbei

18 Hasenbach: Beitrag zur Kenntniss der

scheint die Untersalpetersäure direct in das Benzol einzutreten; der Process verläuft nach der Gleichung:



Die Krystalle, welche sich hierbei bilden, sind Bleikammerkrystalle, sie zerfallen mit Wasser unter Abgabe rother Dämpfe.

Zum Schluss möchte ich noch, eine bequeme Methode zur Darstellung grösserer Quantitäten von Untersalpetersäure angeben.

Als ich im Beginn meiner Arbeit die Nylander'sche Flüssigkeit darstellte, machte ich die Beobachtung, dass man mit arseniger Säure und Salpetersäure von höherem spec. Gewicht, als Nylander angewandt hat, ein an Untersalpetersäure reicheres Product erhält, als bei Anwendung verdünnter Salpetersäure.

Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. und arsenige Säure geben nur Untersalpetersäure, doch lassen sich auf diese Weise nicht grössere Quantitäten derselben darstellen, da sich die arsenige Säure sehr bald mit einer Schicht von Arsensäure überzieht, die in Salpetersäure von so hoher Concentration unlöslich ist. —

Bei einem spec. Gew. der Salpetersäure von 1,38—1,40, verläuft der Oxydationsprocess sehr glatt und man erhält im Condensations-Gefäss eine dunkelgrüne Flüssigkeit, ein Gemenge von salpetriger Säure und Untersalpetersäure. — Durch fractionirte Destillation lässt sich die erstere nur sehr schwer entfernen, dagegen leicht und rasch, wenn man sie durch einen Strom von Sauerstoff oder atmosphärischer Luft in Untersalpetersäure überführt; man erhält dann nach einmaliger Rectification eine Untersalpetersäure, welche für die meisten Zwecke rein genug ist. — Die arsenige Säure wendet man hierzu vortheilhaft in Stücken von Erbsengrösse an; zu ihrer Oxydation nahm ich rothe rauchende Salpetersäure von 1,38 — 1,40 spec. Gewicht. — Es wurden so in kurzer Zeit Quantitäten von ca. 1 Pfd. Untersalpetersäure erhalten.

Untersalpetersäure und der salpetrigen Säure. 19

Die Resultate dieser Arbeit kurz zusammengefasst sind folgende:

Die Annahme Nylander's, dass bei Oxydation der arsenigen Säure mit Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. eine isomere Untersalpetersäure entstehe, ist unbegründet. — Es bildet sich hierbei, je nach Concentration der Salpetersäure entweder Untersalpetersäure oder ein Gemenge von salpetriger Säure und Untersalpetersäure.

Untersalpetersäure und Stickoxyd vereinigen sich in höherer Temperatur zu salpetriger Säure, welche sich auf diese Weise chemisch rein darstellen lässt.

Untersalpetersäure und Chlor geben unter gleichen Umständen das Chlorid der Salpetersäure.

Das Salpetersäurebromid, auf dieselbe Weise dargestellt, konnte nicht rein erhalten werden, da das Product sich beim Sieden zersetzt.

Jod und Untersalpetersäure verbinden sich in höherer Temperatur nicht.

Cyan und Untersalpetersäure geben in der Hitze eine höchst explosive Verbindung, vielleicht das Cyanid der Salpetersäure.

In der Kälte findet die Vereinigung der Untersalpetersäure mit Chlor, Brom und Cyan nicht, oder nur in beschränktem Maasse statt.

Salpetrige Säure und Sauerstoff verbinden sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Untersalpetersäure.

Schweflige Säure und Kohlenoxydgas vereinigen sich mit Untersalpetersäure schon bei niederer Temperatur zu nicht weiter untersuchten Verbindungen.

Alle diese Thatsachen sprechen für die Annahme, dass das Molekül der flüssigen Untersalpetersäure = $\begin{cases} \text{NO}_2 \\ \text{NO}_2 \end{cases}$, das der dampfförmigen oberhalb 100° dagegen NO_2 ist.

Auf Benzol wirkt Untersalpetersäure direct nicht nitirend, aber bei Gegenwart von Schwefelsäure erfolgt die Bildung von Nitrobenzol leicht und vollständig.

20 Drechsel: Ueber Schwefelverbindungen.

Vorstehende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Professor Kolbe ausgeführt; ich schliesse dieselbe, indem ich meinem hochverehrten Lehrer an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank ausspreche für Rath und That, die mir von ihm in reichem Maasse zu Theil wurden.

Leipzig, den 10. Juli 1871.

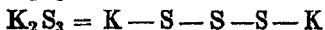
Ueber Schwefelverbindungen;

von

Dr. E. Drechsel,

Assistent am chem. Laboratorium der Bergakademie zu Freiburg.

Zu den interessantesten aber in Rücksicht auf ihre chemische Constitution noch am wenigsten untersuchten Schwefelverbindungen gehören unstreitig die sogenannten alkalischen Polysulfurete, als deren hauptsächlichster Repräsentant des Kaliumpentasulfid angesehen werden kann. Für diese Verbindung ist meines Wissens bis jetzt nur einmal der Versuch gemacht worden, eine rationelle Formel aufzustellen, und zwar von Frankland in seinen „Lecture Notes for Chemical Students“; er schreibt daselbst: $K_2S_5 = K-S-S-S-S-S-K$. Vergleicht man diese Formel mit den von demselben Forscher aufgestellten Formeln für die niederen Sulfurete des Kaliums:



so wird man zu dem Schlusse geführt, dass Frankland die einzelnen Schwefelatome in diesen Verbindungen als unter sich gleichwerthig betrachtet, wenigstens lässt sich unmittelbar aus den Formeln nicht ersehen, dass den

einzelnen Schwefelatomen eine verschiedene chemische Function zukömmt. Diese Ansicht scheint mir jedoch nicht zulässig zu sein, und meine Versuche, die ich im Folgenden beschreiben werde, zeigen auf das Bestimmteste, dass die fünf Schwefelatome im Kaliumpentasulfid unter sich nicht gleichwerthig sind.

Was zunächst die Darstellung des Kaliumpentasulfids anlangt, so wurde dieselbe auf trockenem und nassem Wege versucht und dabei folgender Maassen verfahren. In einem Kőlbehen wurde 1 Mol. (K_2CO_3) chemisch reines, frisch geglühtes kohlensaures Kali in einem Strome trockenem Schwefelwasserstoffgases erhitzt, bis Alles zu einer homogenen Masse geschmolzen war, und eine weitere Einwirkung nicht mehr wahrgenommen werden konnte. Nach dem Erkalten wurde 1 Mol. (S_4) reiner Schwefel hinzugefügt, wieder Schwefelwasserstoffgass durchgeleitet und gelinde erhitzt. Der Schwefel schmilzt und treibt aus dem Kaliumsulfhydrat den Schwefelwasserstoff aus; dabei schmilzt das gebildete Polysulfurat ebenfalls und der Schwefel schwimmt auf demselben in Gestalt grosser öliher Tropfen. Das Erhitzen wurde so lange fortgesetzt, bis auch bei höher gesteigerter Temperatur keine Gasblasen mehr erschienen und der ganze Kolbeninhalt eine vollkommen geflossene, homogene Masse darstellte. Diese ist Kaliumpentasulfid; dasselbe erstarrt beim Erkalten zu einer amorphen durchscheinenden rothen Masse, welche sich leicht von der Wandung des Kőlbehens ablösen lässt. An der Luft zieht dieselbe äusserst rasch Feuchtigkeit an; es bildet sich zunächst auf der Oberfläche eine syrupartige klebrige dunkelrothe Lösung, welche sehr rasch zu einer strahlig krystallinischen gelben Masse erstarrt, und dann durch erneuerte Anziehung von Feuchtigkeit aus der Luft wieder zerfliesst. Dieses Präparat enthielt nur eine ganz geringe Menge kohlen sauren Kalis.

Auf nassem Wege wurde eine Lösung von Kaliumpentasulfid erhalten durch Auflösen von Aetzkali in wenig Wasser, Sättigen der erhaltenen Lauge mit Schwefelstoffgas und darauf folgendes Kochen mit etwas über-

22 Drechsel: Ueber Schwefelverbindungen.

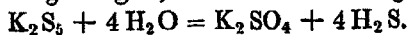
schüssigem Schwefel, bis die Gasentwicklung fast ganz aufgehört hatte. (Wenn der Schwefel gröblich gepulvert ist, so erfolgt seine Auflösung sehr rasch unter gleichmässiger Gasentwicklung; wenn es sich darum handelt, einen Strom ganz reinen Schwefelwasserstoffgases zu erhalten, so kann ich dieses Verfahren empfehlen). Die erhaltene heisse Lösung wurde schnell filtrirt und in einem gut verschlossenen Gefässe aufbewahrt; beim Erkalten setzte dieselbe eine geringe Menge Schwefel in Krystallen ab. Auch diese Lösung enthielt eine geringe Menge kohlen-sauren Kalis, von dem angewandten Aetzkali her-rührend; sie war dunkelroth mit einem Strich ins Braune, in der Siedhitze fast undurchsichtig; sie reagirte schwach alkalisch und wirkte nicht ätzend auf die Haut.

Um zu beweisen, dass diese Lösung wirklich Kalium-pentasulfid enthält, wurden die relativen Mengen Schwefel bestimmt, welche durch Salzsäure einer- und andererseits durch Jodlösung aus derselben gefällt wurden; dieselben mussten sich wie 4:5 verhalten. 10 Cc. der conc. Lösung wurden mit ausgekochtem Wasser auf 100 Cc. verdünnt und von dieser Lösung unmittelbar hinter einander zwei Portionen von je 10 Cc. abgemessen. Die eine wurde mit ausgekochtem Wasser verdünnt, mit Salzsäure nach und nach angesäuert und dann durch einen raschen Strom Kohlensäure von allem aufgelösten Schwefelwasserstoff befreit; der Schwefel wurde auf einem gewogenen Filter gesammelt, und nach dem Trocknen (erst bei ganz gelinder Wärme, zuletzt bei 105°) gewogen. Es wurden so erhalten: 0,259 Grm. Schwefel. Die andere Portion wurde ebenfalls mit ausgekochtem Wasser verdünnt und mit Jodlösung (in Jodkalium) vorsichtig ausgefällt, bis die Flüssigkeit eben einen Stich in's Gelbliche bekam; der ausgeschiedene Schwefel wurde behandelt wie oben angegeben, deselbe wog: 0,324 Grm. Die Zahlen aber stehen in dem Verhältniss: 0,259: 0,324 = 4:5.

Die bisher bekannten Reactionen des Kalium-penta-sulfids waren nicht geeignet, die Constitution dieses Körpers mit vollkommener Schärfe erkennen zu lassen; ich habe

in Folge dessen noch nachstehende Versuche ausgeführt. Wie bekannt, wird eine wässrige Lösung von Kaliumpentasulfid durch verdünnte Säuren in der Weise zersetzt, dass Schwefel sich abscheidet und Schwefelwasserstoff entweicht, unter gleichzeitiger Bildung des Kalisalzes der zugesetzten Säure. Diese Zersetzung wird schon von Kohlensäure — wenn auch langsam — beim Durchleiten bewirkt; der so entstandene Niederschlag von Schwefel ist ziemlich grobkörnig krystallinisch, und erscheint unter dem Mikroskop aus rhombischen Octaedern bestehend. Genau so wie Sauerstoff- und Wasserstoffsäuren wirken nun auch Sulfosäuren ein; Schwefel scheidet sich ab, und es bildet sich ein Sulfosalz; aber natürlich entweicht kein Schwefelwasserstoff. So wird z. B. beim Schütteln der Lösung von K_2S_5 mit Schwefelkohlenstoff Schwefel ausgeschieden, während ersterer sich auflöst; in gleicher Weise verhält sich Antimonpentasulfid. Dass endlich selbst durch Schwefelwasserstoff Schwefel ausgeschieden wird unter Bildung von Kaliumsulfhydrat, ist eine schon länger bekannte Thatsache.

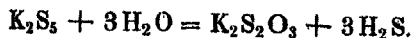
Schmilzt man trocknes Kaliumpentasulfid in einem Strome trocknen Wasserdampfes, so entwickeln sich Ströme von Schwefelwasserstoffgas (welches durch Geruch und Fällung von Blei- und Kupfersalzen nachgewiesen wurde); nach längerer Einwirkung wird die Masse fest und weiss; sie giebt in Wasser aufgelöst mit Bleisalzen einen rein weissen, und mit Chlorbaryum einen starken in Säuren unlöslichen Niederschlag, kurz, das Kaliumpentasulfid ist in schwefel-saures Kali umgewandelt, nach der Gleichung:



Eine ähnliche Umwandlung erfährt das Sulfid beim Kochen seiner wässrigen Lösung, nur dauert es hier bedeutend länger, bis der Process vollendet ist, auch geht die Reaction nicht so weit. Kocht man nämlich eine stark verdünnte Lösung von Kaliumpentasulfid längere Zeit (etwa 14 Tage bis 3 Wochen) mit aufsteigendem Kühler unter stetigem Durchleiten eines langsamen Stromes von Wasserstoffgas, so entwickelt sich fortwährend Schwefelwasserstoffgas und die anfangs tief dunkelrothe Lösung

24 Drechsel: Ueber Schwefelverbindungen.

wird allmählich blässer und blässer, bis sie endlich farblos ist und mit Bleisalzen einen weissen Niederschlag liefert. Mit Eisenchlorid erzeugt sie eine vorübergehende violette Färbung, und mit Säuren versetzt, scheidet sie nach einiger Zeit in der Kälte, beim Kochen sogleich Schwefel aus, unter Entwicklung von schwefliger Säure. Die Flüssigkeit enthält dann unterschwefligsaures Kali, welches sich nach folgender Gleichung gebildet hat:

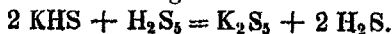


Zu bemerken ist noch, dass sich während des Kochens keine Spur Schwefel ausscheidet, was unfehlbar eintreten müsste, wenn sich eine sog. Polythionsäure bildete.

Mit Strychninsalzen erhält man sowohl aus wässrigen als auch aus alkoholischen Lösungen gelbe krystallinische Niederschläge, die in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich sind. Beim Kochen mit Wasser oder Alkohol werden sie jedoch zersetzt unter Schwefelwasserstoffentwicklung, während Strychnin in Lösung geht und nach dem Abdampfen durch die Reaction mit Schwefelsäure und Chromsäure erkannt werden kann. Ausserdem scheidet sich noch Schwefel ab, der bei Anwendung von absolutem Alkohol beim Kochen von diesem gelöst wird und beim Erkalten auskrystallisirt. Ebenso wird die Verbindung zersetzt beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat; beim Erkalten bildet sich jedoch ein Theil der Verbindung auf's Neue und krystallisirt aus. Ich gedenke auf diese Verbindung in einer späteren Mittheilung zurückzukommen.

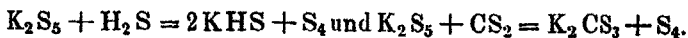
Aus einer grösseren Menge der wässrigen Lösung von Kaliumpentasulfid wurde noch Wasserstoffschwefel dargestellt und zu folgenden Versuchen verwandt. Derselbe ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform; unter Nitrobenzol zersetzt er sich schnell, noch schneller mit Anilin; mit letzterem Körper tritt sogar lebhafteste Zersetzung in Schwefel und Schwefelwasserstoff ein, wenn man die Lösungen beider Körper in Schwefelkohlenstoff zusammenbringt, das Anilin wirkt also

genau so wie Ammoniak. Mit Kalilauge zersetzt es sich unter Abscheidung von Schwefel, doch bildet sich etwas Polysulfid; eine Lösung von kohlensaurem Kali wird etwas gelb gefärbt, die grösste Menge des Wasserstoffschwefels aber wird zersetzt. Bringt man dagegen Wasserstoffschwefel in eine alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat, so findet sofort stärkste Schwefelwasserstoffentwicklung statt, ein gelber krystallinischer Körper scheidet sich aus, und auf Zusatz von Wasser tritt vollständige Lösung ein — die Lösung enthält Kaliumpentasulfid. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:



Setzt man endlich Wasserstoffschwefel zu einer Lösung von Strychnin in Schwefelkohlenstoff, so bildet sich ein flockiger rother Niederschlag, der sich beim Erwärmen zu einer farblosen Flüssigkeit löst, woraus sich beim Erkalten gelbliche concentrisch krystallinische Wäzchen absetzen — vielleicht die oben erwähnte gelbe Verbindung.

Die vorstehend mitgetheilten Thatsachen sind vollkommen hinreichend, um daraus Schlüsse auf die Constitution des Kaliumpentasulfids und des entsprechenden Wasserstoffschwefels ziehen zu können. Wenn man bedenkt, dass die Ausscheidung von Schwefel nicht allein durch Sauerstoff- und Wasserstoffsäuren, sondern auch durch saure Sulfide, wie Schwefelkohlenstoff und Antimonpentasulfid, bewirkt wird, gerade ebenso wie eine schwache Säure aus ihren Salzen durch eine stärkere abgeschieden wird, so erscheint wohl die Annahme die einfachste, dass das Kaliumpentasulfid ein Sulfosalz ist, in welchem der Schwefel (d. h. die Gruppe S_4) die Rolle der Sulfosäure spielt. Nur unter dieser Annahme sind die Zersetzungen verständlich:

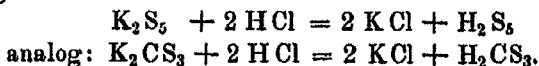


Der Wasserstoffschwefel¹⁾ erscheint hiernach als das

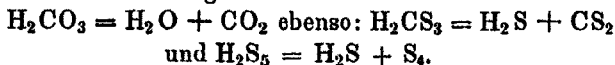
¹⁾ Ich habe den Wasserstoffschwefel, mit welchem ich gearbeitet, nicht analysirt, da derselbe einer fortwährenden langsamen Zersetzung unterliegt, halte indessen die Annahme, dass seine Zusammensetzung

26 Drechsel: Ueber Schwefelverbindungen.

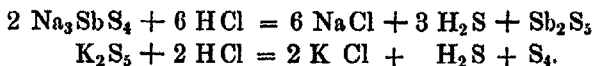
entsprechende Säurehydrat, welches durch stärkere Säuren abgeschieden wird:



Die bisher so räthselhafte Zersetzung des Wasserstoffschwefels in Schwefel und Schwefelwasserstoff wird einfach zur Anhydridbildung, eine Zersetzungserscheinung, die bekanntlich sehr häufig vorkommt:



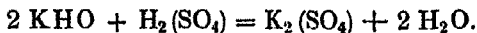
Ueberhaupt kennen wir so sehr wenig saure Sulfhydrate (Sulfokohlensäure, Thiacetsäure etc.), dass es eher auffallen könnte, dass überhaupt das Sulfosäurehydrat H_2S_5 existirt. Antimonpentasulfid, Arsenpentasulfid sind nicht als Sulfhydrate bekannt, sie werden aus ihren Salzen unter Schwefelwasserstoffentwicklung abgeschieden, genau ebenso wie dies mit dem Schwefel der Fall ist, wenn er aus Kaliumpentasulfid durch langsames Zugeben von Säure gefällt wird:



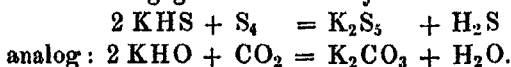
Der stärkste Beweis für die saure Natur des Wasserstoffschwefels findet sich endlich noch in dem Verhalten dieses Körpers zu einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat:

$$2 \text{KHS} + \text{H}_2\text{S}_5 = \text{K}_2\text{S}_5 + 2 \text{H}_2\text{S}$$

eine Reaction, welche das vollkommene Analogon der folgenden ist:

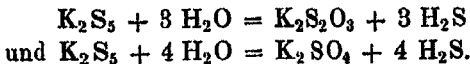


Endlich spricht noch für die saure Natur der Gruppe S_4 ihr Verhalten gegen Kaliumsulfhydrat:

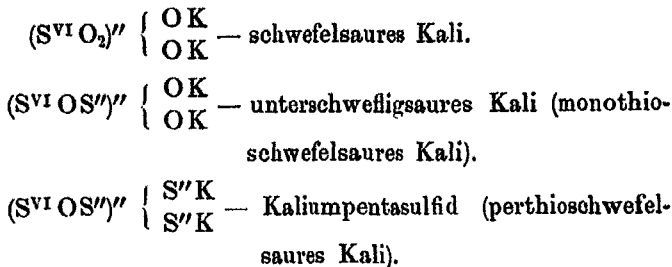


der der Kaliumverbindung, aus der er dargestellt worden, entspricht, für vollkommen zulässig, da bei seiner Darstellung keine Erscheinungen auftreten, die gegen diese Ansicht sprechen; da er sich fortwährend in H_2S und S_4 zersetzt, so muss er stets etwas mehr Schwefel enthalten, als der Formel H_2S_5 entspricht.

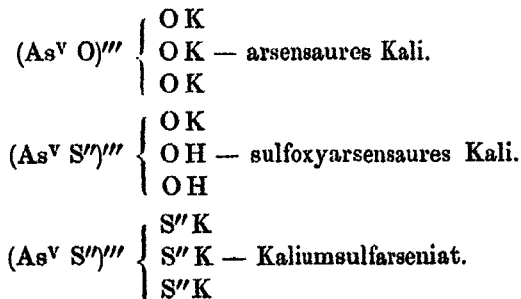
Aber auch die weitere Frage nach der Constitution der Gruppe S_4 lässt sich auf befriedigende Weise beantworten. Wir haben oben gesehen, das Kaliumpentasulfid durch Einwirkung von Wasser zu unterschwefligsaurem, resp. schwefelsaurem Kali umgewandelt werden kann unter Bildung von Schwefelwasserstoff:



Diese Umsetzungen sind aber nur erklärlich, wenn die Salze K_2S_5 , $K_2S_2O_3$ und K_2SO_4 analoge Constitution haben — das Salz K_2S_5 , das Kaliumpentasulfid ist demnach als vollständig geschwefeltes schwefelsaures Kali zu betrachten, wie man schon lange gewohnt ist, das unterschwefligsaure Kali als einfach geschwefeltes schwefelsaures Kali anzusehen. Diese Beziehungen werden veranschaulicht durch folgende Formeln:



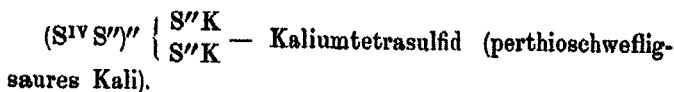
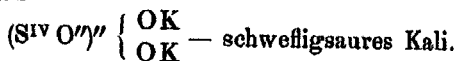
Verhältnisse, die ihr vollkommenes Analogon in folgenden Arsenverbindungen finden:



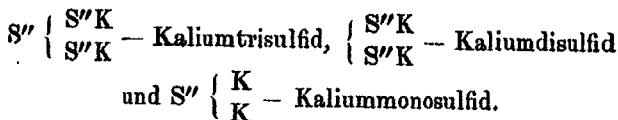
Es braucht wohl kaum hinzugefügt zu werden, dass

28 Drechsel: Ueber Schwefelverbindungen.

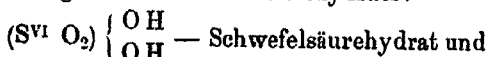
das Kaliumtetrasulfid dem schwefligsauren Kali entsprechen wird:



Den niedern Sulfiden des Kaliums dagegen wird eine abweichende Constitution beizulegen sein: dieselben enthalten nur 2atomigen Schwefel, im Gegensatz zu den eben besprochenen beiden Verbindungen K_2S_4 und K_2S_5 , welche ausser 2atomigen noch je 1 Atom 4, resp. 6atomigen Schwefel enthalten:

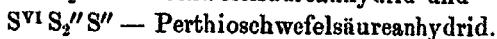


Der Wasserstoffschwefel wird nach dieser Ansicht das Analogon des Schwefelsäurehydrats:



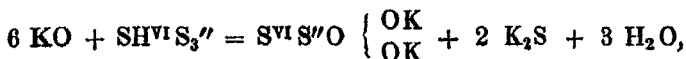
Den niederen Polysulfureten des Wasserstoffs würde natürlich — falls sie existiren — eine ähnliche Constitution zukommen, wie den entsprechenden Kaliumverbindungen.

Der aus dem Kaliumpentasulfid abgeschiedene Schwefel endlich wird als einheitliches Molekül: S_4 aufzufassen sein, entsprechend dem Schwefelsäureanhydrid:

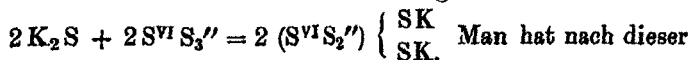


Mit dieser Auffassung des Moleküls S_4 (bestehend aus 1 Atom 6atomigen und 3 Atomen 2atomigen Schwefels) stimmt auch das Verhalten des Schwefels gegen Alkalien sehr gut überein; die Bildung von unterschwefligsaurem Salz neben Alkalipolysulfid beruht nicht auf Oxydation im gewöhnlichen Sinne des Worts, sondern auf einer theil-

weisen Substitution 2atomigen Schwefels durch 2atomigen Sauerstoff im Molekül $S^{VI}S_3''$:



worauf die secundäre Reaction erfolgt:



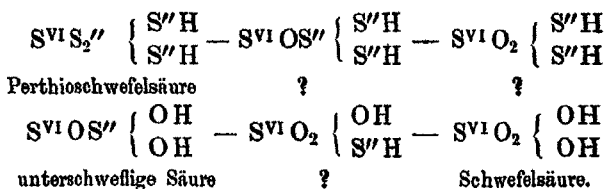
Ansicht also durchaus nicht nöthig, bei dieser Reaction eine Aenderung in der Valenz des Schwefels anzunehmen.

Ferner spricht für diese Ansicht der Umstand, dass sich bei der Auflösung von Schwefel in Kaliumsulfhydrat sofort Pentasulfid zu bilden scheint. Es geht dies nämlich daraus hervor, dass sich — selbst wenn man die Auflösung bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen lässt — sofort eine tiefgelbe bis rothe Färbung der Flüssigkeit einstellt, welche allein den höchsten Sulfiden eigenthümlich zu sein scheint. Es war mir leider unmöglich, durch den Versuch direct zu bestimmen, wie viel Schwefelwasserstoff durch ein bekanntes Gewicht Schwefel aus einer Lösung von Kaliumsulfhydrat ausgetrieben wird, da diese Lösung schon bei etwa 70° Schwefelwasserstoffgas ausgiebt unter Rückbildung von Kalihydrat. Ferner bleibt eine alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat an der Luft vollständig farblos, bis alles Sulfid in unterschwefligsaures Salz übergegangen ist; man kann hieraus schliessen, dass eine Lösung von Kaliumdisulfid — welches ja nach Berzelius zunächst durch Einwirkung von Sauerstoff auf das Sulfhydrat entsteht — ebenfalls farblos ist, dass in Folge dessen die gelbe Farbe, die sofort bei Lösung von Schwefel in Kaliumsulfhydrat auftritt, nicht dem Disulfid sondern einer noch höheren Schwefelungsstufe angehört.

Ich gedenke die niederen Sulfide des Kaliums ebenfalls näher zu untersuchen, sowie die ihnen entsprechenden Wasserstoffverbindungen, und dabei besonders ihren etwaigen Zusammenhang mit sauerstoffhaltigen Schwefelverbindungen zu berücksichtigen. Es wird jedenfalls von Interesse sein, die bisher noch nicht dargestellten

30 Drechsel: Ueber Schwefelverbindungen.

Zwischenglieder zwischen der Schwefelsäure und der Perthioschwefelsäure darzustellen, um so mehr, als man hier interessante Fälle von Isomerie zu erwarten hat:



Die vorletzte Säure ist mit der unterschwefligen Säure isomer, und glaube ich, dieselbe unter den Händen zu haben; indessen setzt sie sich, wie es scheint, sehr leicht in unterschweflige Säure um, und habe ich bis jetzt die Bedingungen noch nicht feststellen können, unter denen sie diese Umwandlung nicht erfährt. Bei mehreren Darstellungen habe ich nur unterschweflige Säure bekommen, bei einer dagegen eine Lösung, welche mit Silbersalzen eine weisse Trübung gab, die sich äusserst schnell in einen Niederschlag von Schwefelsilber umwandelte, und welche nach dem Ansäuern mit Salzsäure beim Kochen sich zersetzte unter Schwefelwasserstoffentwicklung und ohne Schwefelabscheidung. Dies ist aber das aus der Theorie zu folgernde Verhalten der Säure $\text{SO}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{SH} \end{array} \right.$; dieselbe zerfällt mit den Elementen des Wassers nach folgender Gleichung: $\text{SO}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{SH} \end{array} \right. + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \right. + \text{H}_2\text{S}$, während die Zersetzung der unterschwefligen Säure in diesem Sinne verläuft: $2 \left(\text{SOS} \left\{ \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \right. \right) = 2 \text{SO} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{S}_2$

Ich hoffe binnen Kurzem etwas Näheres über diese Säure und ihre Bildungsweise mittheilen zu können.

Freiberg, den 11. Juli 1871.

Laboratorium des Herrn Prof. Scheerer.

Ueber die Umwandlung der Ameisensäure in Methylalkohol;

von

A. Lieben und A. Rossi.

(Im Auszuge aus der Gazz. chim. italiano; 1871, Heft 3, S. 164).

Die Bildung des Methylalkohols aus Ameisensäure bot Interesse insofern, als damit die vollkommene Synthese aus den Elementen ermöglicht war. Die Verfasser stellten zunächst durch Destillation von ameisensaurem Kalk den Formylaldehyd dar. Die Destillation wurde in kleinen Mengen vorgenommen und die entwickelten Gase und Dämpfe durch ein mit Kältemischung umgebenes U-Rohr geleitet. Aus etwa 250 Grm. ameisensaurem Kalk wurde nur eine geringe Menge des Condensationsproductes erhalten. Dasselbe war eine farblose wässrige Flüssigkeit, welche das Aldehyd enthielt und einen aldehydartigen, zugleich aber auch empyreumatischen Geruch besass. Eine gelbbraune, leichte, ölige Schicht schwamm obenauf. Die wässrige Flüssigkeit reducirte rasch die ammoniakalische Silberlösung. Dieses Product wurde, etwa mit dem zwanzigfachen Gewichte Wassers gemengt, in ein mit Eis umgebenes Gefäss gegossen, in kleinen Portionen Natriumamalgam zugegeben und mit verdünnter Schwefelsäure die Mischung sauer erhalten.

Nach Vollendung dieser Operation wurde das Product, welches trotz des im Ueberschusse angewandten Amalgams noch immer Silberlösung reducirte, mehrfachen Destillationen unterworfen. Die ersten Fractionen wurden mit Potasche versetzt und es gelang so, einen alkoholischen flüchtigen Körper zu isoliren, welcher alle Eigenschaften des Methylalkohols besass. Nachdem er von einer öligen, in Wasser unlöslichen Flüssigkeit getrennt und von Feuchtigkeit befreit war, lag sein Siedepunkt zwischen 66° und 67°.

32 Cannizaro: Ueber den Monobenzylharnstoff.

Aus 250 Grm. ameisensaurem Kalk wurden etwa 4 Grm. Methylalkohol gewonnen. — Um jeden Zweifel über die Natur der erhaltenen Flüssigkeit zu beseitigen, wurde sie mit rauchender Jodwasserstoffsäure behandelt. Es wurde, nachdem die Reaction bei 100° beendet, eine schwere Flüssigkeit erhalten, die sich durch den Siedepunkt (43°—44°) sowie auch durch Analyse als Jodmethyl erwies.

Es wurden gefunden: 8,71 p.C. C, 2,16 p.C. H, 88,99 p.C. J; die Formel CH_3J verlangt: 8,45 p.C. C, 2,11 p.C. H, 89,44 p.C. J.

Das Jodmethyl wurde noch in den oxalsauren Methyläther übergeführt, welcher gleichfalls alle charakteristischen Eigenschaften zeigte.

Durch diese Versuche scheint somit erwiesen, dass das Product, welches durch trockene Destillation des ameisensauren Kalkes erhalten wird, wirklich Formylaldehyd enthält, und dass dieses Aldehyd, wie die übrigen, die Eigenschaft besitzt, sich direct mit nascirendem Wasserstoff zu verbinden, indem es sich in Methylalkohol verwandelt.

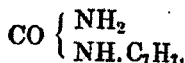
Ueber den Monobenzylharnstoff;

von

S. Cannizaro.

Auszug aus der Gazz. chim. ital. 1871. S. 41.

In einer früheren Abhandlung über die vom Benzylalkohol derivirenden Basen beschrieb ich als Product der Einwirkung von Benzylchlorür und Cyankalium eine ölige, bei der Abkühlung krystallisirende Substanz, welche ich als Dibenzylharnstoff beschrieben habe. In der wässerigen Lösung befand sich der Monobenzylharnstoff



Zum Zwecke seiner Reindarstellung verdampft man die wässerige Lösung zur Trockne, behandelt den Rückstand

mit viel Aether und erhält durch Abdestilliren des Aethers den Monobenzylharnstoff, welcher durch Krystallisation in Wasser oder Alkohol gereinigt werden kann. Er bildet lange weisse Nadeln, ist in Alkohol und Wasser mässig löslich, leicht in Aether, schmilzt etwa bei 147°, zeigt aber bei dieser Temperatur schon beginnende Zersetzung unter Entwicklung von Ammoniak.

Die Analyse ergab 64,10 p.C. C, 6,95 p.C. H, 18,6 p.C. N; die Formel verlangt 64,00 p.C. C, 6,66 p.C. H, 18,66 p.C. N.

Erwärmt man den Monobenzylharnstoff auf etwa 200°, so entwickelt er langsam Ammoniak, es sublimirt ein weisser Körper, welcher aus Alkohol in schönen weissen Nadeln krystallisirt und nach der elementaren Zusammensetzung sowie dem Schmelzpunkte (166°—167°) Dibenzylharnstoff zu sein scheint.

Sowohl Monobenzylharnstoff als auch Dibenzylharnstoff, werden leicht erhalten, indem man Harnstoff, Benzylchlorür und Alkohol in Retorten mit aufwärts gekehrten Kühler erhitzt. Wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Wasser behandelt, so enthält das unlösliche Oel den Dibenzylharnstoff, die wässerige Lösung den Monobenzylharnstoff.

Ueber jodchromsaures Kali;

von

M. P. Guyot.

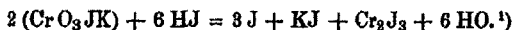
(Aus den Comptes rendus 1871, 73, 46.)

Bei der Behandlung des sauren chromsauren Kalis mit farbloser, vermittelt Schwefelwasserstoff, Wasser, Jod und Schwefelkohlenstoff bereiteter Jodwasserstoffsäure, wird ein Salz erhalten, dem nach den ausgeführten Ana-

lysen die Formel des jodchromsauren Kalis, $\text{CrO}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{OK} \\ \text{J} \end{array} \right.$, zukommt.

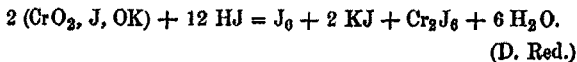
Das reine Salz ist granatroth und krystallisationsfähig; beigemengtes Jod giebt ihm eine braune Farbe, welche beim Stehen an der Luft allmählich verschwindet.

Mit Wasser zersetzt sich dasselbe in Jodwasserstoffsäure und saures chromsaures Kali. Beim Erhitzen entweicht Jod. — Wird das Salz mit Jodwasserstoffsäure anhaltend gekocht, so geht ebenfalls Jod weg, und es hinterbleibt zuletzt ein Gemenge von Jodkalium und Chromsesquijodid:



Dieses Verhalten erklärt, warum man bei der Darstellung des jodchromsauren Kali stets ein braun gefärbtes jodhaltiges Product erhält, welches um so mehr Jod enthält, je grösser die angewandte Menge Jodwasserstoffsäure war. Um das jodchromsaure Kali gut krystallisirt zu erhalten, ist es zweckmässig, das fein pulverisirte saure chromsaure Kali mit conc. Jodwasserstoffsäure in einer Porzellanschale allmählich und nicht bis zum Kochen zu erhitzen. Man lässt es nachher langsam erkalten.

¹⁾ Obige von Guyot gegebene Gleichung ist unrichtig. Wahrscheinlich verläuft die Reaction nach folgender Gleichung:



Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium
zu Leipzig.¹⁾

I. Neue Bildungsweisen von Kohlenwasser-
stoffen;

von

Fr. Pfankuch.

(Vorl. Notiz.)

In einer kurzen Notiz²⁾ habe ich bereits mitgetheilt, dass sich beim Erhitzen von Phenolkali und benzoësaurem Kali kohlen-saures Kali und Diphenyl bilden. Ich habe in analoger Weise Phenolkali mit essigsäurem Kali der trocknen Destillation unterworfen und so vorwiegend Toluol erhalten, leider bis jetzt nicht in solchen Mengen, dass sich die Darstellung des Toluols auf diesem Wege empfiehlt. Dieser Kohlenwasserstoff könnte durch wiederholte fractionirte Destillation von den mit ihm entstandenen meist höher siedenden und zum Theile krystal-linischen Producten, welche ich noch genauer untersuchen will, getrennt werden; er zeigt dann die Zusammensetzung und bekannten Eigenschaften des methylyrten Benzols. Ebenso habe ich Aethyloxydkali mit benzoësaurem Salze behandelt und Aethylbenzol gewonnen. Auch hier wurde

¹⁾ Obige Mittheilungen bestehen in kurzen vorläufigen Berichten über einige Arbeiten, welche während dieses Sommersemesters im hiesigen Laboratorium ausgeführt und zum Theil beendet sind. Da die bevorstehenden Herbstferien in der Fortsetzung der noch unvollendeten Untersuchungen eine Unterbrechung herbeiführen, so erscheint es zweck-mässig, schon jetzt auch von diesen kurze Notizen zu veröffentlichen, welche dazu dienen mögen, den Bearbeitern ihr zeitweiliges Anrecht an die in Angriff genommenen Fragen zu sichern. Die ausführlichen Berichte über die Ergebnisse aller dieser Untersuchungen werden spätere Hefte dieses Journals bringen.

H. Kolbe.

²⁾ Dies. Journ. [2] 1, 451.

die Ausbeute durch die zu stark eintretende Verkohlung beeinträchtigt. Am besten konnte ich der letzteren dadurch vorbeugen, dass ich Bimstein oder feinen Sand mit den möglichst trocknen Salzen verrieb und von diesen nicht sowohl aequivalente Mengen, als vielmehr jedesmal einen Ueberschuss von dem Salze der Säure nahm.

Von den mannigfachen weiteren Versuchen, die ich bis jetzt angestellt habe, sei hier besonders eines Erwähnung gethan. Erhitzt man Phenolkali mit bernsteinsäurem Kali, so lässt sich aus den übergelassenen Producten mittelst Natronlauge eine Oel abscheiden, welches, der Destillation unterworfen, sich zum Theil als Toluol erweist, zum andren Theile Neigung zur Krystallisation hat und durch einen höchst angenehmen Geruch ausgezeichnet ist.

Die bis dahin angestellten Versuche haben noch keinen Aufschluss über die Constitution dieser letzteren Verbindung gegeben, deren Auftreten vorzugsweise an die Einhaltung einer bestimmten Temperatur gebunden ist.

Oxalsäures Salz und Phenolkali geben Diphenyl, welches in diesem Falle mittelst Natronlauge vom anhaftenden Phenol befreit und in wenig heissem Alkohol gelöst zu werden braucht, um durch Wasser in reinem Zustande abgeschieden zu werden. Im Augenblicke bin ich darüber aus, die Eigenschaften des Mononitrodiphenyls, erhalten aus Phenolkali und nitrobenzoesäurem Kali, zu studiren.

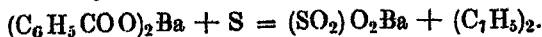
Inzwischen habe ich auch die Einwirkung von Schwefel zunächst auf Salze organischer Säuren untersucht. Die mit gesteigerter Temperatur zunehmende Verwandtschaft dieses Elements zum Sauerstoff liess mich vermuthen, dass man mittelst seiner den gedachten Säuren allen Sauerstoff entziehen und schwefelsäure Salze einerseits und Kohlenwasserstoffe andererseits erhalten möchte. Meine Versuche haben diese Vermuthung durchaus bestätigt. Erhitzt man — es empfiehlt sich, die Barytsalze zu nehmen — z. B. trocknen beuzoesäuren Baryt mit Schwefel, so erhält man ausser dem unvermeidlichen Benzol reichliche Mengen leicht krystallisirender Substanzen, welche sich

durch den Geruch und unter dem Mikroskop als ein Gemenge von wesentlich zwei verschiedenen Körpern erweisen.

Die Hauptmasse besteht aus Tolan, $C_{14}H_{10}$, welchem Schwefeltolan, zu dessen Bildung der stets im Ueberschuss angewandte Schwefel Veranlassung giebt, beigemischt ist.

Um aus diesem Gemenge reines Tolan darzustellen, destillirt man entweder über fein zertheiltem Blei — am besten wird hierzu das Blei mittelst Zink aus Bleizucker gefällt, noch feucht mit Bimstein oder feinem Sande verrieben und unter Abschluss aller Luft getrocknet — oder man erhitzt die aetherische Lösung der genannten Körper in zugeschmolzenen Röhren mit Blei oder auch mit Kupfer.

Ist es durch wiederholte Operationen gelungen, die letzten Spuren von Schwefel zu entfernen, so unterwirft man das Product der fractionirten Destillation. Der in der Vorlage erstarrende Theil erweist sich, nach dem Trocknen auf Gypsplatten und Umkrystallisiren aus Aether, als reines Tolan. Analyse und Schmelzpunkt stimmen genau mit den überlieferten Angaben. Die Zersetzung findet ihren symbolischen Ausdruck in der Gleichung



Ich werde in Kurzem auch die Producte der Einwirkung von Schwefel auf die Salze anderer Säuren, auch der zweibasischen, beschreiben.

Die Trennung der durch die Zersetzung von essigsaurem Baryt und Schwefel gewonnenen Verbindungen ist nicht so leicht, wie die der vorhin erwähnten. Doch kann ich mit Gewissheit behaupten, den Kohlenwasserstoff C_4H_6 rein abgeschieden zu haben.

II. Ueber Sulfo- und Cyanoform;

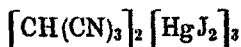
von Denselben.

Ich habe Schwefel auf Jodoform einwirken lassen und zwar in zugeschmolzenem Rohre bei einer Temperatur, welche den Schmelzpunkt des Schwefels nicht überstieg, weil sonst die Zersetzung zu weit geht und weil durch Ansammlung von zu viel Gas die Röhren leicht springen. Behandelt man den rothbraunen, geschmolzenen Inhalt der Röhre, nachdem man ihn zerrieben, einige Zeit mit kochendem Wasser, zu welchem man etwas kohlen-saures Natron oder verdünnte Natronlauge zugesetzt hat, und darauf zur Wegschaffung des unzersetzt gebliebenen Jodoforms wiederholt mit Aether, so behält man eine wenig gelb gefärbte feste Masse, welche in Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich ist, und durch Verdunsten desselben in den schönsten Krystallen erhalten werden kann. Der etwa noch beigemengte Schwefel löst sich ebenfalls in dem Schwefelkohlenstoff auf, scheidet sich dann aber zuletzt aus, so dass man ihn auf diesem Wege leicht von der neuen Verbindung trennen kann. Eine Schwefelbestimmung, welche von letzterer ausgeführt wurde, lässt auf die Zusammensetzung



schliessen.

Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, dass ich früher bei mannigfachen Versuchen, Cyanoform aus Jodoform und Cyanquecksilber darzustellen, (durch Erhitzen entsprechender Mengen in zugeschmolzenem Rohre unter Zuhilfenahme von Alkohol) eine Verbindung erhalten habe, welche als ein Doppelsalz von Cyanoform mit Jodquecksilber anzusehen ist. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit der Formel



genau übereinstimmen. Man gewinnt den Körper in präch-

tigen seideglänzenden, am Licht sich etwas gelb färbenden Nadeln, aus denen schon Wasser den grössten Theil des Jodquecksilbers abscheidet. Ueber die aus diesem Salze dargestellten anderen Verbindungen, beispielsweise über die schön krystallisirende Ammoniumverbindung, sowie über die Versuche, aus diesen zur Methintricarbonsäure zu gelangen, werde ich bald ausführlichere Mittheilungen machen. Cyaniform nach Fairley's¹⁾ Angabe aus Cyankalium und Chloroform darzustellen, ist mir zwar gelungen, doch erhielt ich immer nur kleine Mengen.

III. Ueber Schwefeläthyle;

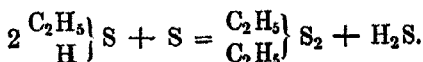
von

M. Müller.

(Vorl. Notiz.)

Die Verbindungen des Aethyls mit dem Schwefel zeigen gegen freien Schwefel, wenn man sie damit in zugeschmolzenen Röhren im Oelbade erhitzt, ein bemerkenswerthes verschiedenes Verhalten.

Wird Mercaptan und Schwefel, in dem Verhältniss von 2 Mol. Mercaptan zu 1 Atom Schwefel, in einer Röhre eingeschmolzen und 6 Stunden lang auf 150° erhitzt; so erfährt es eine Umsetzung, welche durch folgende Gleichung versinnlicht werden kann:



Das Selen verhält sich abweichend. Mit Mercaptan eingeschmolzen und erhitzt liefert es nicht Selenwasserstoff, sondern lässt das Mercaptan unverändert.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. 3, 371.

Einfach-Schwefeläthyl ist selbst durch viertägiges Erhitzen mit Schwefel nicht zu zwingen, letzteren aufzunehmen. Etwaige Spuren von Mercaptan, wovon ja das Schwefeläthyl so schwer gänzlich zu befreien ist, zeigen sich beim Oeffnen der Röhre stets durch einen schwachen Druck, von Schwefelwasserstoff herrührend, an.

Destillirt man den Inhalt der Röhre vorsichtig aus dem Wasserbade, so geht in die Vorlage chemisch reines Einfach-Schwefeläthyl über. Ich habe mir auf diesem Wege, wo es sich darum handelte, absolut reines Schwefeläthyl zu haben, dieses mit Erfolg dargestellt.

Zweifach-Schwefeläthyl mit Schwefel erhitzt, liefert ein gelblich gefärbtes Oel, welches nicht ohne Zersetzung zu destilliren ist.

Wenn man dagegen langsam mit Wasserdämpfen destillirt, so geht in die Vorlage ein gelbes Oel, welches schwerer als Wasser ist, über. Der Analyse nach ist dasselbe Dreifach-Schwefeläthyl.

Ich habe mich mit diesem Körper, welcher bis heute so gut wie noch nicht bekannt war, vielfach beschäftigt, bin aber bis jetzt zu dem vorgesetzten Ziele — Ersetzung des dritten Schwefels durch andere Elemente — noch nicht gelangt.

Um das Dreifach-Schwefeläthyl rein darzustellen, bediene ich mich des folgenden Verfahrens: Schwefelleber und aetherschwefelsaures Kali werden unter öfterem Wasserzusatz so lange aus einer Retorte destillirt, bis keine Oeltropfen mehr übergehen. Das erhaltene, gelblich gefärbte Oel, bestehend aus einem Gemenge von Zweifach- und Dreifach-Schwefeläthyl, wird mit Schwefel in Röhren eingeschlossen und einige Stunden auf 150° erhitzt. Wird daraus der Röhreninhalt in eine Retorte entleert, und vorsichtig mit Wasserdämpfen der Destillation unterworfen, so geht in die Vorlage ein gelbes, schweres Oel über, welches als reines Dreifach-Schwefeläthyl angesehen werden darf.

Von vorzüglicher Reinheit kann man dasselbe erhalten, wenn man nicht mit Wasser, sondern mit Alkohol

destillirt, und das Destillat mit Wasser mischt. Für sich lässt es sich nicht destilliren, ohne eine ziemlich bedeutende Zersetzung zu erleiden; auch im luftleeren Raume ist es nicht unzersetzt flüchtig.

Schüttelt man es mit metallischem Quecksilber, so lässt sich das dritte Schwefelatom langsam fortnehmen, ebenso, wenn man die Verbindung mit Kupferdrehspähen in eine Röhre einschmilzt und auf 150° einen Tag lang erhitzt.

Oxydirt man das in Wasser suspendirte Dreifach-Schwefelaethyl vorsichtig mit rauchender Salpetersäure, so erhält man genau das dritte Schwefelatom als Schwefelsäure, während zu gleicher Zeit 2 Mol. Aethylsulfonsäure entstehen. Zur Darstellung aethylsulfonsaurer Salze kann deshalb gradezu das durch Destillation von Schwefelleber und aetherschwefelsaurem Kali erhaltene Gemenge von Zweifach- und Dreifach-Schwefelaethyl mit Vortheil verwandt werden.

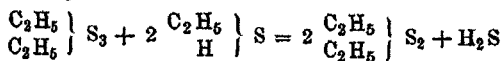
Durch wässrige Kalilauge lässt sich der dritte Schwefel durch sehr langes Schütteln vollständig fortnehmen. Alkoholische Kalilauge scheint anders einzuwirken.

Cyankalium giebt beim Erhitzen damit, Rhodankalium und Zweifach-Schwefelaethyl.

Viele Metallsalze wirken unter Abscheidung von Schwefelmetall auf das Dreifach-Schwefelaethyl ein. Silberoxyd erzeugt damit unter Abscheidung von Schwefelsilber und metallischem Silber, Schwefelsäure und Aethylsulfonsäure.

Das essigsäure Silberoxyd wirkt in gleicher Weise ein -- die Essigsäure wird dabei in Freiheit gesetzt.

Man könnte hiernach geneigt sein, zu glauben, dass das dritte Schwefelatom im Dreifach-Schwefelaethyl überhaupt ungemein lose gebunden sei, das ist jedoch nicht unter allen Umständen der Fall. Mercaptan und Dreifach-Schwefelaethyl müssten in dieser Voraussetzung Zweifach-Schwefelaethyl und Schwefelwasserstoff geben, nach der Gleichung:



Aber selbst dreitägiges Erhitzen auf 150° ist nicht im Stande, diese Umsetzung zu Wege zu bringen.

IV. Ueber die in Steinkohlen eingeschlossenen Gase;

von

Ernst von Meyer.

(Vorläufige Notiz).

Da die Frage, ob und welche Gase die Steinkohlen eingeschlossen enthalten, bis jetzt, wie es scheint, noch nicht experimentell behandelt worden ist, so habe ich auf Veranlassung des Herrn Professor Kolbe, damit begonnen, Zwickauer Kohlen in dieser Richtung zu prüfen.

Nussgrosse Stücke einer solchen harten dichten Kohle, wurden in einen mit frisch ausgekochten heissem Wasser gefüllten Kolben eingetragen, darauf in den Hals desselben ein Gummistopfen eingesetzt, welcher das untere Ende einer offenen Glasröhre umschloss, deren anderes Ende mittelst eines zweiten Gummistopfens in den unteren verengten Theil einer oben offenen ebenfalls mit ausgekochtem Wasser gefüllten Schale mündete.

Nachdem das die Kohlen umgebende Wasser in dem Kolben einige Zeit im Sieden erhalten war, um die mechanisch adhärende Luft zum grössten Theil zu entfernen, wurde das aus den Kohlen fortwährend sich entwickelnde Gas in einer mit luftfreiem Wasser gefüllten Glasröhre, die in dem obern Wasserreservoir des Apparates umgestürzt war, aufgefangen und nach Bunsens Methode analysirt.

Ich gebe hier die procentischen Resultate zweier Portionen des aufgesammelten Gases.

I

16,9	Kohlensäure.
20,4	Grubengas.
53,3	Stickgas.
1,7	Sauerstoff.
7,7	Schwere Kohlenwasserstoffe, durch rauchende Schwefelsäure absorbirbar.
<hr/> 100,0	

II.

22,4	Kohlensäure.
22,3	Grubengas.
48,0	Stickgas.
4,1	Sauerstoff.
3,2	Schwere Kohlenwasserstoffe, durch rauchende Schwefelsäure absorbirbar.
<hr/> 100,0	

Bemerkenswerth ist die grosse Menge Stickgas und der geringe Gehalt an Sauerstoff. Die untersuchte Kohle war in einem Keller mehrere Monate mit Luft in Berührung gewesen. Der Sauerstoff der absorbirten Luft ist augenscheinlich grösstentheils zur Oxydation der Kohle und Kohlensäurebildung verbraucht.

Bemerkenswerth ist ferner der Gehalt der Kohle an schweren Kohlenwasserstoffen, welche meines Wissens bis jetzt in Steinkohlen noch nicht nachgewiesen sind.

Es wäre denkbar, weñgleich nicht wahrscheinlich, dass diese schweren Kohlenwasserstoffe sich erst während des Erhitzens der Kohle unter Wasser bei 100° gebildet haben. Ich bin eben dabei, durch Ausziehen der Gase bei gewöhnlicher Temperatur mittelst einer Quecksilberluftpumpe zu prüfen, ob dieselbe Kohle, welche beim Erhitzen unter Wasser jene durch Schwefelsäure absorbirbaren Kohlenwasserstoffe ausgiebt, dieselben auch bei gewöhnlicher Temperatur liefert.

Ueberhaupt gedenke ich die begonnene Untersuchung auf verschiedene Steinhohlensorten auszudehnen, und hoffe die Ergebnisse bald ausführlich mittheilen zu können.

V. Einwirkung der Wasserstoffsäuren auf die
Chinaalkaloide.

von

W. Zorn.

(Vorläufige Notiz).

Wird schwefelsaures Cinchonin mit concentrirter Salzsäure in Röhren eingeschmolzen und mehrere Stunden auf 140—150° erhitzt, so zeigt sich beim Oeffnen der Röhren kein Druck; der Inhalt liefert beim Verdampfen Krystalle, die zwar dem schwefelsauren Cinchonin sehr ähnlich sind, die sich aber durch ihre Unlöslichkeit in Säuren davon wesentlich unterscheiden.

Die Lösung derselben reagirt stark sauer und zeigt keine Fluorescenz mehr. Nach einmaligem Umkrystallisiren enthalten die Krystalle keine Spur von Schwefelsäure und sind so leicht rein zu erhalten.

Sie besitzen kein Krystallwasser. Je eine Chlorbestimmung auf trockenem und auf nassem Wege ergab, dass sie drei Atome Chlor enthalten, von denen zwei leicht und vollständig durch salpetersaures Silber als Chlorsilber austreten, während das dritte, fester gebunden, wahrscheinlich einen Bestandtheil des Radikals ausmacht.

Die Mutterlauge jener Krystalle gab beim Eindampfen Krystalle von anderem Aussehen, auch sie enthalten keine Schwefelsäure mehr, doch sind sie nur schwer von den beigemengten erstgenannten Krystallen vollständig zu trennen.

Behandelt man die Lösung beider Krystallisationen mit Zinn und Salzsäure, so erhält man nach Entfernung des Zinns, durch Füllen mit Ammoniak eine Basis, die sich leicht in Alkohol löst, und gut daraus krystallisirt.

Behandelt man auf eben dieselbe Weise schwefelsaures Chinin, so erhält man auch schwefelsäurefreie Krystalle, die aber viel leichter löslich sind, als die aus Cinchonin erhaltenen. Ihre stark sauer reagirende Lösung zeigte keine Fluorescenz mehr und giebt mit Chlorwasser

und Ammoniak nur eine sehr schwache grüne Färbung, dagegen einen starken gelblichen Niederschlag.

Mit Ferrocyankalium giebt die Lösung einen gelben Niederschlag, der sich nicht im Ueberschuss des Fällungsmittels, wohl aber in der Siedehitze auflöst.

Durch Ammoniak wird die Basis gefüllt, sie löst sich leicht in Aether, ebenso löst sie sich im Ueberschuss von Ammoniak, auch in kochendem Wasser.

Sie zeigt also in ihrem Verhalten gegen Chlorwasser und Ammoniak, so wie gegen Ferrocyankalium die Eigenschaften des Cinchonins, ihre Löslichkeit in Aether hat sie mit dem Chinin gemein, durch ihre Löslichkeit in Ammoniak und in kochendem Wasser unterscheidet sie sich deutlich von Beiden. —

Behandelt man schwefelsaures Cinchonin auf dieselbe Weise mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, so findet sich in den Röhren, worin, wie sich beim Oeffnen zeigt, ebenfalls kein Druck vorhanden ist, eine grosse Menge einer schwarzen harzartigen Masse, ausgeschieden; darüber steht eine dunkel gefärbte Flüssigkeit, die mit Wasser verdünnt, Schwefel ausscheidet und beim Erhitzen Oeltropfen liefert, welche penetrant nach einer geschwefelten Base riechen. Beim Destilliren mit Wasser geht nur wenig davon über, doch besitzt das Destillat sehr stark den Geruch des Oels.

Der schwarze Rückstand in den Röhren löst sich vollständig in Alkohol und lässt sich durch Natronlauge ganz vom Jod befreien. Die Basis bleibt hierbei ungelöst zurück. Man kann sie durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein erhalten.

Ich bin mit der weiteren Untersuchung dieser Verbindungen und ähnlicher Zersetzungsverhältnisse beschäftigt, und hoffe bald ausführlichere Mittheilungen darüber zu machen.

VI. Producte der Electrolyse des essigsäuren Kalis.

von

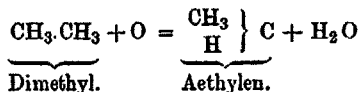
Dr. Th. Kempf und H. Kolbe.

Vor 22 Jahren hat der eine von uns gezeigt,¹⁾ dass die Essigsäure bei der Electrolyse der concentrirten Lösung ihres Kalisalzes als Hauptzersetzungsproducte Kohlensäure und Methylgas liefert, und dass ausserdem eine geringe Menge eines ätherisch riechenden Gases auftritt, welches für Methyloxyd gehalten wurde.

Wir haben jene Versuche gegenwärtig wieder aufgenommen, theils um das Methyl genauer zu prüfen, theils um die demselben beigemengten flüchtigen riechenden Producte zu studiren. Die electrolytische Zersetzung geschah durch 6 kräftige Bunsen'sche Elemente und mittelst zweier Platinbleche als Electroden in zwei gesonderten Zellen. Das am + Pol sich ansammelnde Gas wurde zuerst durch Chlorcalcium getrocknet, dann durch eine mit Kältemischung umgebene Röhre, hierauf durch Kalilauge und zuletzt durch einen mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Kaliapparat geleitet.

In der kalt gehaltenen Röhre condensirte sich eine flüchtige Flüssigkeit von nicht constanter Siedetemperatur; dieselbe erwies sich als ein Gemisch von essigsäurem, ameisensäurem und kohlenäurem Methyloxyd.

Wir haben ferner gefunden, dass dem Methyl noch Aethylen beigemischt ist, welches durch Oxydation daraus entstanden sein kann:



und von welchem ein nicht unbeträchtlicher Theil unab-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 60, 279.

sorbirt durch die Schwefelsäure hindurchgeht, so dass es uns gelang, aus diesem unabsorbirt gebliebenen Theil mittelst Brom nach und nach reichlich Aethylenbromid darzustellen.

Die Schwefelsäure färbte sich im Verlauf des Durchgangs der Gasblasen immer dunkler, und enthielt dann eine organische Schwefelsäure beigemischt, die wir als Isäthionsäure glauben ansprechen zu dürfen. Wir sind mit ihrer Untersuchung eben noch beschäftigt. Wenn das Dimethyl von der Schwefelsäure in reichlicherer Menge von der Schwefelsäure absorbirt würde, als es nach unsern Versuchen geschieht, so würde sich leicht auch Aethylsulfonsäure: $C_2H_5SO_2OH$, bilden können. Wir werden immerhin auf diese unser besonderes Augenmerk richten.

Wir haben noch das durch Abkühlung, Kalilauge und Schwefelsäure möglichst gereinigte Methylgas durch Inductionsfunken zerlegt, und beobachtet, dass dasselbe dabei unter reichlicher Ausscheidung von Kohle sein Volumen verdreifacht. Das gebildete Wasserstoffgas brannte hernach beim Anzünden immer noch mit deutlich leuchtender Flamme, vielleicht von kleinen Mengen gleichzeitig gebildetem Acetylen gas herrührend.

VII. Ueber die Einwirkung von Aethylenjodür auf Acetylenkupfer;

von

E. Carstanjen und A. Schertel.

(Vorl. Mittheilung.)

In der Absicht, im Sinne der Gleichung $C_2H_4J_2 + C_4H_2Cu = CuJ_2 + C_6H_6$ einen, dem Benzol isomeren Kohlenwasserstoff C_6H_6 zu erhalten, haben wir es unternommen, die Einwirkung von Aethylenjodür auf Acetylenkupfer zu studiren.

48 Carstanjen u. Schertel: Einw. v. Aethylenjodür etc.

In Aether suspendirtes Acetylenkupfer wurde mit einem kleinen Ueberschuss von Aethylenjodür in zugschmolzenen Glasröhren auf 85—95° erhitzt, eine Temperatur, bei welcher das Aethylenjodür für sich in Jod und Aethylen hätte zerfallen müssen. Nach 5—6stündigem Erhitzen scheint die Einwirkung beendigt zu sein, die rothe Farbe des Acetylenkupfers ist verschwunden, und es zeigt sich im Rohr eine graugrüne Masse von ausgeschiedenem Jodkupfer neben einer wasserhellen Flüssigkeit. War viel überschüssiges Aethylenjodür angewandt, so ist die Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Jod braun gefärbt. Beim Aufblasen der Röhren wurde meist ein bedeutender Druck bemerklich, es entwichen grössere Mengen eines mit leuchtender Flamme brennenden Gases. Die von dem Jodkupfer getrennte ätherische Lösung hinterliess nach dem Verdunsten des Aethers sofort einen in sehr schönen concentrisch gruppirten breiten Prismen krystallisirenden Körper, welcher sich aus heisser alkoholischer Lösung in hellgelben stark glänzenden Prismen wieder absetzt. Der neue Körper zeigt eine sehr bemerkenswerthe Beständigkeit, beim raschen Erhitzen verflüchtigt er sich in Gestalt weisser Dämpfe, ohne vorher zu schmelzen, und ohne die geringste Zersetzung. Ein Gemisch concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure scheint in der Kälte ohne Einwirkung zu sein, letztere löst ihn erst beim Erhitzen zu einer farblosen Flüssigkeit. Mit Kalk erhitzt erweist er sich jodhaltig und gleichzeitig tritt ein äusserst intensiver, lauchartiger Geruch auf, sehr verschieden von Acetylen.

Eine demnächst auszuführende Analyse der sehr gut charakterisirten Verbindung wird hoffentlich Aufschluss darüber geben, ob etwa der Sauerstoffgehalt des Acetylenkupfers an der Reaction Theil genommen hat, wir werden in diesem Falle das Allylsilber C_3H_3Ag , welches nach Liebermann sicher sauerstofffrei ist, der Einwirkung des Aethylenjodürs unterwerfen.

VIII. Versuche zur Darstellung eines Kohlenoxydcyanürs, $\text{CO}(\text{CN})_2$,

von Denselben.

(Vorläufige Mittheilung.)

Um die dem Phosgen entsprechende Cyanverbindung des Kohlenoxyds darzustellen, haben wir bis jetzt folgende Versuche gemacht:

1) Beim Erhitzen von Cyanquecksilber in einem Strome von CO und Durchleiten des Gasgemenges durch abgekühlte U-Röhren entsteht kein Cyankohlenoxyd.

2) Kohlenoxyd lässt sich auch im directen Sonnenlicht nicht mit Cyan vereinigen.

Wir beabsichtigen jetzt Cyansilber mit flüssigem Phosgen einzuschliessen, und hoffen so die interessante Verbindung $\text{CO}(\text{CN})_2$ zu erhalten.

IX. Oxydation der α Naphtylcarbonsäure,



von Denselben.

(Vorläufige Mittheilung.)

Nach der Erlenmeyer-Gräbe'schen Theorie über die Constitution des Naphtalins muss die Carbonsäure desselben bei der Oxydation eine dreibasische Säure liefern, vorausgesetzt, dass der Benzolring, welcher die Carboxylgruppe enthält, bei der Oxydation intact bleibt; im andern Falle wird natürlich, wie aus Naphtalin selbst, Phtalsäure entstehen. Nun sind die drei, nach der Kekulé'schen Theorie möglichen, Benzoltricarbonsäuren sämmtlich bekannt, und von einer derselben, der Trimesinsäure auch die Constitution durch Fittig aufgeklärt, resp. die Stellung der Carboxyle 1 : 3 : 5 bewiesen. Die beiden andern Tri-

50 Carstanjen u. Schertel: Ueb. Naphtylcarbonsäure.

carbonsäuren, Baeyer's Trimellithsäure und Hemimellithsäure, müssen jede zwei benachbarte Carboxylgruppen enthalten, also eventuell aus Naphtalinderivaten darstellbar sein.

Wir haben zunächst die nach dem Verfahren von Merz und Weith dargestellte α Naphtylcarbonsäure der Oxydation unterworfen, und zwar durch ein Mittel, welches für Naphtalinderivate sehr empfehlenswerth scheint, nämlich durch übermangansaures Kalium. Krystallisirtes übermangansaures Kalium (3 Th.) wurde mit Naphtoësäure (1 Th.) in einen Kolben gebracht und mit Wasser zu einem dünnen Brei geschüttelt. Nach etwa 10 Minuten beginnt die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur von selbst, und man muss zu starker Temperaturerhöhung durch Eintauchen in kaltes Wasser vorbeugen. Nach Beendigung der Reaction wird die wasserhelle, alkalische Flüssigkeit abfiltrirt und mit Salzsäure versetzt. Es scheidet sich nur wenig einer in Wasser sehr schwer löslichen Säure ab; ob dieselbe unveränderte Naphtylcarbonsäure ist, wollen wir noch nicht mit Sicherheit entscheiden, die abgeschiedene Säure zeigte den Schmelzpunkt 156° ziemlich constant, während unsere Naphtylcarbonsäure den richtigen Schmelzpunkt $139-140^{\circ}$ hatte. Die salzsaure Lösung wurde im Wasserbade zur Trokne verdampft und mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb eine erhebliche Menge eines nicht krystallisirenden sehr sauren Syrups, welcher in Wasser gelöst mit essigsauerm Blei einen sehr voluminösen Niederschlag gab. Nach Zersetzung desselben durch H_2S und Eindampfen, erhielten wir eine in Wasser leicht lösliche, in feinen Nadeln krystallisirende Säure, welche ein ebenfalls leicht lösliches Kaliumsalz, dagegen ein fast unlösliches, flockiges Baryumsalz und Bleisalz liefert. Wir hoffen bald Näheres über diese Säure, sowie über die Producte der Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtoësäure, welche anderer Natur, vielleicht Nitrosäuren zu sein scheinen, mittheilen zu können.

X. Synthesen durch nascirende Ameisensäure;

von Denselben.

(Vorläufige Mittheilung.)

Wir haben es unternommen, festzustellen, ob Ameisensäure im Augenblick des Entstehens sich zu zweiatomigen Radicalen hinzuaddiren kann, ob sich also beispielsweise aus Aethylen, durch nascirende Ameisensäure, Propionsäure bildet im Sinne der Gleichung $C_2H_4 + H.COOH = C_2H_5.COOH$. Ein rascher Strom von Aethylen wurde durch ein kochendes Gemisch von 25 Grm. KCy, 50 Grm. KHO und 250 Th. H₂O geleitet, und das entweichende Gas zur Prüfung auf Aethylamin von Salzsäure absorbirt. Es wird viel Aethylen verbraucht und nur wenige Gasblasen gehen unabsorbirt durch die Salzsäure. Nach dem Eindampfen der vorgelegten Salzsäure und Extrahiren mit absolutem Alkohol erhielten wir mit PtCl₄ ein Salz, welches 41 p.C. Pt hinterliess. Salzsaures Aethylaminplatinchlorid verlangt 39,7 p.C., Platinsalmiak 44,4 p.C.

Der Retorteninhalt wurde mit Schwefelsäure übersättigt und destillirt; die Ameisensäure ist aus dem Destillat nur schwierig zu entfernen. Der grösste Theil derselben wurde als ziemlich schwer lösliches Bleisalz abgeschieden, die Mutterlauge nochmals mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen, mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd zur Zerstörung des letzten Restes der Ameisensäure gekocht, und nach Entfernung des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff mit kohlenurem Silber neutralisirt. Wir erhielten immer sehr kleine Mengen der charakteristischen Nadeln des propionsauren Silbers, bis jetzt noch nicht in zur Analyse hinreichender Menge.

Aethylen wurde ferner durch eine auf 110—120° erhaltene Mischung von Glycerin und Oxalsäure geleitet. Nach dem Destilliren mit Wasser und Behandeln des Destillates wie oben, erhielten wir ebenfalls kleine Mengen desselben in Nadeln krystallisirenden Silbersalzes.

52 Glutz u. Fischer: Ueber Chlor- u. Cyan-Acetone.

Die Versuche werden fortgesetzt und auf nascirende Ameisensäure aus Salzsäure und Cyanwasserstoffsäure ausgedehnt werden; wir haben ferner bereits den Versuch gemacht, nascirendes Aethylen auf Ameisensäure wirken zu lassen.

Es soll auch constatirt werden, ob ungesättigte Säuren, wie Fumar-, Malein-, Itaconsäure etc. im Stande sind, H.COOH zu binden.

XI. Ueber Chlor- und Cyan-Acetone;

von

L. Glutz und E. Fischer.

(Vorläufige Notiz.)

Es sind in neuester Zeit einige kurze Mittheilungen¹⁾ über Chlor- und Cyan-Abkömmlinge des Acetons veröffentlicht worden, welche darauf schliessen lassen, dass diese noch sehr wenig untersuchten Aceton-Derivate nunmehr den Gegenstand eingehender Untersuchungen abgeben werden. Der Eine²⁾ von uns hat schon im vorigen Jahr eine Mittheilung über denselben Gegenstand publicirt.

Wir haben seither gemeinsam die Arbeit fortgeführt, und beilen uns, die bis jetzt gewonnenen Resultate wiederum einer vorläufigen Mittheilung anzuvertrauen, indem es uns noch nicht möglich ist, ausführlicher über die begonnenen Untersuchungen zu berichten.

Wenn man in reines trockenes Aceton Chlor einleitet, so entsteht bei unvollständiger Chlorirung als Haupt-

¹⁾ C. Bender. Ueber Acetonsulfosäure und Cyanaceton, Ber. Berl. chem. Ges. 4, 517.

F. Urech. Ueber Diacetoncyanhydrin daselbst 4, 527.

Markownikow. Dichloraceton aus Dichlorhydrin daselbst 4, 562.

Kriwaksin. Monochloraceton daselbst 4, 563.

²⁾ Dies. Journ. [2] 1, 141.

product Monochloraceton ($\text{CH}_2\text{ClCOCH}_3$). Es ist eine bei $119-120^\circ$ siedende, arg stechende und ätzende Flüssigkeit.

Mit dem elektrolytisch dargestellten Monochloraceton ist das monochlorirte Aceton seinem chemischen Verhalten nach identisch. Die mit neutralem Kaliumsulfid daraus entstehende Sulfosäure wird im hiesigen Laboratorium von J. Borgstede untersucht und es ist anzunehmen, dass dieselbe mit derjenigen von C. Bender¹⁾ aus Dichloraceton dargestellten identisch ist.

Mit Jodkalium setzt sich das Monochloraceton in Monojodaceton um. Es ist eine schwere ölige nicht destillirbare Flüssigkeit, welche nach längerem Stehen gallertartig erstarrt.

Das zweite Reactionsproduct des Chlors auf Aceton ist Dichloraceton. Man verfährt am Besten nach der von Fittig angegebenen Methode, indem man das zuletzt im Wasserbade erhitzte Aceton bis zur Sättigung chlorirt. Der merkwürdig niedrig liegende Siedepunkt des Dichloracetons $119-120^\circ$, welcher mit demjenigen des Monochloracetons beinahe zusammenfällt, ist ein interessantes Factum. Die Angabe von Kriwaksin, dass das nach Fittig dargestellte chlorirte Aceton kein Di- sondern Monochloraceton sei, können wir nicht bestätigen. Auch ein Gemisch beider Chloride ist es nicht, denn wir haben neben dem Dichloraceton kein Monochloraceton auffinden können.

Charakteristisch für das Dichloraceton ist sein Verhalten gegen Cyankalium. Beim Zusammenbringen einer wässrigen Lösung des Cyansalzes mit dem Chloraceton entsteht sofort eine feste, kompakte Masse, eine Substanz, die, aus Wasser umkrystallisirt, in weissen Krystallbüscheln anschießt.

Durch dieses Verhalten unterscheidet sich das Dichloraceton von den Monochloraceton; letzteres giebt mit Cyankalium eine ölige braune Flüssigkeit, welche oft erst nach

¹⁾ Zeitsch. Chem. [2] 6, 162.

54 Glutz u. Fischer: Ueber Chlor- u. Cyan-Acetone.

tagelänglichem Stehen zu dem festen, von dem Einen von uns schon früher erwähnten Monocyanaceton erstarrt.

Mulder¹⁾ hat dieselbe Cyanverbindung des Dichloracetons schon früher dargestellt, er giebt ihr die Formel: $(C_9H_{12}Cl_6O_3NH_4HCN)$. Unsere Analysen führten uns zu der einfacheren Formel: $(C_7H_9Cl_4O_2N)$. Die Entstehungsweise der Verbindung und ihre nahen Beziehungen zu einem anderen erst in neuester Zeit dargestelltem Aceton-Abkömmling spricht für die von uns aufgefundenene Zusammensetzung, wie wir das weiter unten zeigen werden.

Der Theorie nach müssen zwei isomere Dichloracetone existiren:



Es scheint nun bei der Chlorirung des Acetons vorzugsweise das unsymmetrische Dichloraceton $CHCl_2COCH_3$ zu entstehen; ob das höher siedende, symmetrisch zusammengesetzte Dichloraceton $CH_2ClCOCH_2Cl$ ebenfalls unter den Umsetzungsproducten sich befindet, können wir jetzt mit Gewissheit nicht angeben. Die von 120—170° siedenden Producte sind ein Gemenge sehr verschiedener Körper. Neben den höher chlorirten Acetonen werden sich auch Chlorsubstitutionsproducte condensirter Acetone befinden. Fractionirte Destillationen lieferten keine reine Substanzen.

Ein Versuch, die Ausbeute an Dichloraceton dadurch zu vergrößern, dass wir mit Wasser gemengtes Aceton der Chlorirung unterwarfen, hatte das entgegengesetzte Resultat zur Folge. Die erhaltene Flüssigkeitsmasse siedete zum grössten Theil von 130—190°, von denen die höher siedenden Theile mit Wasser krystallisirbare Verbindungen lieferten.

Von dem symmetrisch constituirten bei 174° siedenden Dichlorhydrin $CH_2ClCHOHCH_2Cl$ ausgehend, haben wir das symmetrisch zusammengesetzte Dichloraceton $CH_2ClCOCH_2Cl$ dargestellt.

Das Dichlorhydrin liefert bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure das um zwei Wasserstoff-

¹⁾ Zeitsch. Chem. [2] 4, 51.

Glutz u. Fischer: Ueber Chlor- u. Cyan-Acetone. 55

atome ärmere Aceton in reichlichem Maasse. Die Ausbeute ist 50—60 p.C. der berechneten.

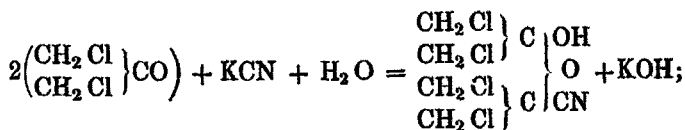
Wir bemerken noch, dass übermangansaures Kali unter Abspaltung des Chlors ganz anders auf Dichlorhydrin einwirkt.

Das Dichloraceton aus Dichlorhydrin siedet bei 170—171°, also 50° höher als sein Isomeres. Es besitzt einen stechenden Geruch, und, bewirkt, auf die Haut gebracht, heftige Entzündung. Mit einer conc. Lösung von saurem schwefligsaurem Natron giebt es sofort eine gut krystallisirende Verbindung. Es ist schwerer als Wasser und löst sich in beträchtlichem Maasse darin auf.

Mit Jodkalium entsteht daraus eine ausnehmend leicht und schön krystallisirende Verbindung; mit Rhodankalium eine Rhodanverbindung, welche ebenfalls gut krystallisirt.

Mit einer wässrigen Cyankaliumlösung entsteht aus dem Dichloraceton keine feste krystallisirende Verbindung, sondern eine braune schmierige Flüssigkeit, die allmählich schwarze Farbe annimmt. Weit günstiger verläuft der Process, wenn zu festem zerriebenen Cyankalium eine ätherische Lösung des Dichloracetons gebracht wird. Nach wenigen Minuten enthält der Aether das Umwandlungsproduct, welches nach dem Verdunsten des Lösungsmittels krystallisirt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wurde.

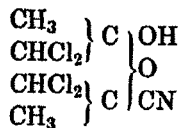
Der Körper enthält Chlor und hat dieselbe Zusammensetzung wie die Cyanverbindung des isomeren Dichloracetons, nämlich: (C₇H₉Cl₄O₂N). Das Cyankalium hat nur auf die Gruppe CO des Acetons eingewirkt und zwar, wie wir glauben, in folgendem Sinne:



Wir nehmen an, dass das bei der Reaction erforderliche Wasser in dem nicht getrockneten Aether und Cyankalium vorhanden gewesen ist.

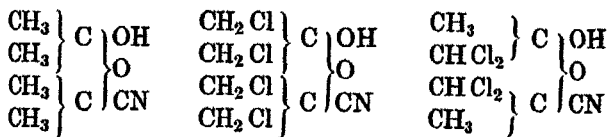
56 Glutz u. Fischer: Ueber Chlor- u. Cyan-Acetone.

Von der isomeren Cyanverbindung des unsymmetrischen Dichloracetons:



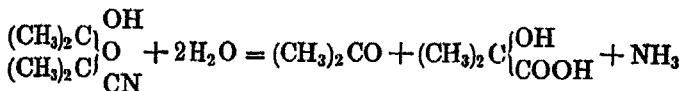
unterscheidet es sich durch seine Unlöslichkeit in Wasser. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich.

Fasst man die Constitution der beiden Cyanverbindungen so auf, wie die obigen Formeln ausdrücken, so reihen sie sich ungezwungen an das Diacetoncyanhydrin von F. Urech an, wie folgende Zusammenstellung verdeutlichen mag:

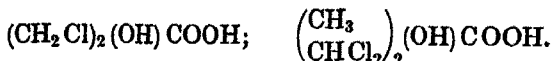


Diacetoncyanhydrin. Tetrachlordiacetoncyanhydrin. Isotetrachlordiacetoncyanhydrin.

Das Diacetoncyanhydrin spaltet sich mit Säuren in Aceton und Oxyisobuttersäure nach der folgenden Gleichung:



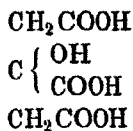
Die von uns erhaltenen Chlordiacetoncyanhydrine werden mit Säuren demzufolge zwei isomere Dichloroxyisobuttersäuren geben:



In erster Linie werden wir das Tetrachlordiacetoncyanhydrin in dieser Richtung untersuchen, denn die daraus resultirende Dichloroxyisobuttersäure bietet ein besonderes Interesse dar. Wenn es uns gelingt, die beiden Chloratome der genannten Säure durch Cyan zu ersetzen und die Cyangruppen in Carboxyle überzuführen, so würde

Wolters: Ueber einfach gechlortes Chloraethyl. 57
eine dreibasische Oxysäure resultiren, welche nach unserer
Meinung identisch mit Citronensäure sein muss.

Die Constitution dieser Säure mag die folgende Formel



symbolisch darstellen.

XII. Ueber einfach gechlortes Chloraethyl;

von

W. Wolters.

(Vorläufige Mittheilung.)

Um die Chlorsubstitutionsproducte des Chloräthyls mit den gleich zusammengesetzten Verbindungen aus der Aethylenreihe zu vergleichen, bereitete ich zunächst grosse Mengen von Aethylidenchlorid durch Einwirken von Chlor auf Chloräthyl. Hierbei wurden verschiedene Producte des Aethyls und des Aethylens erhalten mit Ausnahme des dreifach gechlorten Chloräthyls. Bei oft wiederholter Rectification trennte sich die anfangs zwischen 95° und 108° siedende Flüssigkeit in niedriger und höher siedende Producte. Reines Aethylidenchlorid von constantem Siedepunct war durch Rectification nicht zu erhalten. Als ich dasselbe aber mit Quecksilber, welches, wie ich fand, schon bei gewöhnlicher Temperatur das Chloräthyl zerlegt, erwärmte, wobei Diäthyl entwickelt wurde, verblieb ein constant bei 64° siedendes Aethylidenchlorid.

Aus dieser Verbindung nur ein Chloratom zu entfernen und durch Hydroxyl zu ersetzen, ähnlich wie M. Kind¹⁾ aus Aethylidenchlorid und schwefligsaurem

¹⁾ Zeitschr. Chem. 1869 S. 165.

58 Heintze: Ueber einige Chromverbindungen.

Natron Chloräthylschwefelsäure gewonnen hat, ist mir bis jetzt nicht gelungen. Bei Behandlung mit Silberoxyd unter Erwärmen bei aufgerichtetem Kühler entsteht unter Reduction eines Theils des Oxydes essigsäures Silber. Auch Kalilauge bildete nach mehrtägiger Einwirkung unter gleichen Verhältnissen eine geringe Menge essigsäuren Salzes. Wenn man hier als Zwischenstufe Aldehyd annimmt, so ist die Oxydation bei Kali durch atmosphärischen Sauerstoff, bei Silberoxyd durch dessen Sauerstoff leicht erklärlich.

Dieselbe Wirkung von gleichzeitiger Deplacirung beider Chloratome hatten die Sulphhydrate und Monosulfide von Kalium und Natrium. Es entstand Sulfaldehyd, bei Sulphhydraten unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff.

Zur Erlangung entsprechender Aether habe ich das Aethylidenchlorid mit essigsäuren Salzen in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Zur Einwirkung war eine Temperatur von 150 bis 160° erforderlich. Das Bleisalz erwies sich als ganz wirksam und habe ich hierbei Aether erhalten, deren einer zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Ob in diesen Aethern noch Chlor enthalten ist, konnte ich bis jetzt nicht entscheiden, da ich dieselben noch nicht rein erhalten habe. Ein solcher chlorhaltiger Aether würde wahrscheinlich einen gechlorten Aethylalkohol geben, welcher mit dem Aethylenoxychlorür isomer sein würde. Ich bin damit beschäftigt, jene näher zu untersuchen.

XIII. Ueber einige Chromverbindungen;

von

Julius Heintze.

(Vorl. Mittheil.)

Wirkt Ammoniakgas auf trocknes gepulvertes Kaliumchlorochromat, so entsteht, unter Contraction mehrerer Molecüle der Verbindung, ein Chromsalz von der Formel: $\text{Cr}_3\text{O}_6(\text{OK})_2$.

Wird Kaliumchlorochromat in absolut reinen Aether in kleinen Mengen unter gleichzeitiger Entwicklung eines Ammoniakstromes eingetragen, so bildet sich durch Substitution des Chloratoms Kaliumamidochromat. Aus Wasser krystallisirt, wird es in schönen granatrothen, prismatischen Krystallen erhalten.

In der leider vergeblichen Hoffnung, Chromsäurediamin zu bekommen, wurde Chromsäurechlorid mit verdünntem Ammoniakgas behandelt. Es wurde unter Feuererscheinung zu Chromoxyd reducirt.

Chromsäurechlorid in Eisessig gelöst, und Ammoniakgas zugeleitet, gab essigsäures Chromoxyd, in Chloroform dagegen ein unkrystallinisches Ammoniak Salz.

Treten berechnete Mengen Kaliumchlorochromat und Cyankalium in Wechselwirkung, so wird gelbes Kaliumchromat und gasförmiges Cyanchlorid erhalten.

Bei der Einwirkung der Untersalpetersäure auf Kaliumchlorochromat, bildet sich die Chloruntersalpetersäure: NO_2Cl .

Die correspondirende Bromverbindung wird erhalten bei der Einwirkung der Untersalpetersäure auf Kaliumbromochromat. Letzteres entsteht, analog dem Chlorsalz, durch Lösung des Kaliumbichromats in Bromwasserstoffsäure.

XIV. Ueber die Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Chlorbenzoyl;

von

A. Weddige.

(Vorl. Notiz.)

Bei der Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat auf Chlorbenzoyl, entsteht nicht, wie zu erwarten war, als Hauptproduct Thiobenzoësäure, sondern ein gegen kalte Alkalien indifferenten Körper, welcher aus Alkohol in schönen blassrothen Nadeln krystallisirt er-

60 Hoch u. Kolbe: Neue Derivate d. Chlorkohlenstoffe.

halten wird. Nach einer Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung hat die Substanz gleiche Zusammensetzung mit dem von Liebig und Wöhler aus Schwefelblei und Chlorbenzoyl dargestellten Schwefelbenzoyl (Ann. Chem. Pharm. 3, 267), womit auch sein chemisches Verhalten im Einklange steht. Ich werde in einer späteren Mittheilung Näheres über den interessanten Körper berichten, und beabsichtige auch andere Säurechloride der Einwirkung von Kaliumsulfhydrat zu unterwerfen.

XV. Neue Derivate der Chlorkohlenstoffe;

von

K. Hoch und H. Kolbe.

(Vorl. Notiz.)

Lässt man auf einfach Chlorkohlenstoff Untersalpetersäure einwirken, so verbindet sich derselbe mit einem Molekül letzterer, und man erhält krystallisirten Dinitrochlorkohlenstoff: $C_2C_4(NO_2)_2$.¹⁾

Es lag sehr nahe, diese dem Chlorpikrin²⁾ ähnlich riechende Nitroverbindung, bei Anwendung von Reductionsmitteln, in die ihr entsprechende Amidverbindung überzuführen. Die bislang angestellten Versuche haben indess nur negative Resultate gegeben. Interessant ist das Verhalten des Dinitrochlorkohlenstoffs gegen alkoholische Kalilauge.

Löst man reines Aetzkali in absolutem Alkohol, und trägt in die sehr concentrirte Lösung nach und nach Dinitrochlorkohlenstoff ein, so findet eine sehr energische Reaction statt. Das Lösungsmittel erwärmt sich bedeutend, die ursprünglich farblose, mitunter auch etwas gelblich gefärbte klare Flüssigkeit nimmt eine intensiv

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 1869, 2, 326.

Hoch u. Kolbe: Neue Derivate d. Chlorkohlenstoffe. 61

dunkelrothe Farbe an, und die dabei auftretenden Producte sind Resultate weit gegangener Zersetzungen.

Aufmerksam gemacht durch diese Reaction wurde der Versuch modificirt und einer genauen Beobachtung unterzogen.

Setzt man zu mässig concentrirter alkoholischer Kalilauge eine geringe Menge Wasser, und trägt alsdann den Dinitrochlorkohlenstoff ein, so geht derselbe alsbald in Lösung. Durch Schütteln wird dieser Process sehr beschleunigt. Erwärmung ist dabei zu vermeiden, ebenso ein Ueberschuss von Alkohol, da beides die Bildung secundärer Producte zur Folge hat. Wenn alles gelöst ist, nimmt die Solution eine licht weingelbe Farbe an. Einige Male bemerkten wir eine leise Trübung und alsdann Ausscheidung einer öligen Flüssigkeit, welche sich in Folge ihres grösseren spec. Gewichtes am Boden abschied. Durch Zusatz von Wasser ging dieselbe wieder in Lösung.

Die so gewonnene alkalische Flüssigkeit darf keinen merklichen Geruch nach Nitrochlorkohlenstoff besitzen. Wäre dies der Fall, so müsste man von Neuem alkoholische Kalilauge hinzufügen.

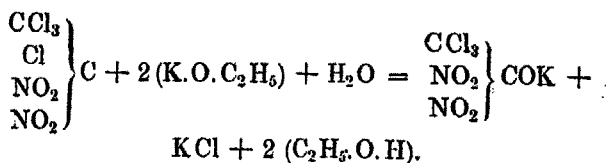
Durch Eindampfen zuerst im Wasserbade, hernach im Sandbade, bis fast zur Trockne, erhält man ein Salzgemenge, worin man deutlich zweierlei Krystallisationen erkennt, nämlich Würfel von Chlorkalium und lange prismatische Krystalle.

Es ist uns durch mehrmaliges Umkrystallisiren gelungen, diese letzteren von dem Chlorkalium völlig zu befreien und ganz rein zu gewinnen. Die Ergebnisse unserer Analysen (Kalium und Stickstoffbestimmung) lassen

jenes Salz nach der Formel $\left. \begin{array}{l} \text{CCl}_3 \\ \text{NO}_2 \\ \text{NO}_2 \end{array} \right\} \text{COK}$ zusammengesetzt

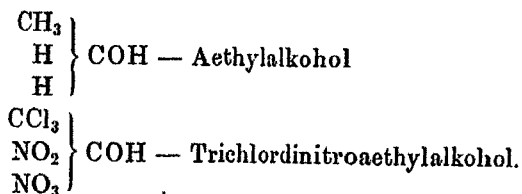
betrachten. Seine Entstehung wird durch folgende Gleichung leicht interpretirt:

62 Hoch u. Kolbe: Neue Derivate d. Chlorkohlenstoffe.



Wenn es gelingt, wie kaum zu bezweifeln ist, das Kalium in jenem Salze durch Wasserstoff zu ersetzen, so wird ein Körper mit sauren Eigenschaften resultiren, welcher als Trichloressigsäure angesehen werden könnte, welche an Stelle des Sauerstoffatoms in der Gruppe CO zwei Atome Untersalpetersäure enthält, welcher Gedanke durch die Formel: $(\text{CCl}_3)\text{C} \left\{ \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{NO}_2 \end{array} \right\} \text{OH}$ einen geeigneten symbolischen Ausdruck findet.

Oder auch man kann die Verbindung als Derivat des Aethylalkohols auffassen, welches Trichlormethyl an Stelle des Methyls und ausserdem die beiden typischen Wasserstoffatome des Aethyls durch zwei Atome Untersalpetersäure ersetzt enthält:



Wir sind eben damit beschäftigt, dieses Nitroproduct in diesem Sinne zu studiren.

Nach jenem Ergebniss durften wir vermuthen, dass der den Dinitrochlorkohlenstoff analog zusammengesetzte feste Chlorkohlenstoff gegen alkoholische Kalilauge ein ähnliches Verhalten zeigen würde. Wir haben in der That gefunden, dass der Chlorkohlenstoff mit alkoholischer Kalilauge gleichfalls Chlorkalium und ein in Wasser sehr lösliches, in Nadeln krystallisirendes Kalisalz erzeugt, welches vielleicht nach der Formel $\left. \begin{array}{l} \text{CCl}_3 \\ \text{Cl}_2 \end{array} \right\} \text{COK}$ zusammengesetzt ist.

Wir hoffen über diese gewiss sehr interessanten Körper, deren Letzterer bei Behandlung mit nascirendem Wasserstoff Aethylalkohol zu geben verspricht, bald ausführlicher zu berichten.

Leipzig, den 29. Juli 1871.

Ueber die Zersetzung des Traubenzuckers durch Kupferoxyd in alkalischer Lösung;

von

Ad. Claus.

Vor etwa drei Jahren theilte ich unter dem gleichen Titel eine Untersuchung¹⁾ mit, die in der Absicht ange stellt war, über die merkwürdige Verbindung Aufschluss zu erhalten, welche Reichardt²⁾ als ein bei der oben genannten Reaction des Traubenzuckers auftretendes Hauptproduct unter dem Namen von Gummisäure (mit der Formel $C_3H_5O_5$ als Anhydrit) beschrieben hatte. — So weit ich damals meine Versuche ausdehnte, konnte ich unter den sauren Zersetzungsproducten, welche aus dem Traubenzucker durch die Wirkung von Kupferoxyd in alkalischer Lösung gebildet werden, geringe Mengen von Tartronsäure (Oxymalonsäure) nachweisen: einer Säure, die in ihrer Zusammensetzung eine nicht zu verkennende Uebereinstimmung³⁾ mit den analytischen Resultaten Reichardt's für sein hypothetisches Gummisäure-Anhydrit zeigt. Zudem passen auch die wichtigsten Eigenschaften der sogenannten

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 147, 114.

²⁾ daselbst 127, 297.

³⁾ Reichardt fand: 1 2 berechnet.

C = 29,6	29,4	— 30,0 p.C. C.	Vergh. a. a. O. 302.
H = 3,9	4,3	— 3,3 „ H.	

Spätere Analysen Felsko's (Ann. Chem. Pharm. 140, 360) gaben: 30,1 — 29,67 — 29,98 p.C. C. und 4,25 — 3,82 — 3,95 p.C. H.

64 Claus: Ueber die Zersetzung des Traubenzuckers

gummisauren Salze, so wie sie Reichardt beschrieben hat, der Hauptsache nach fast genau zu denen der entsprechenden tartronsauren Verbindungen: Und wenn man endlich hinzunimmt, dass die Abweichungen in den Basenbestimmungen, für welche Reichardt constant zu geringe Zahlen fand, sich ganz einfach daher erklären lassen, dass die untersuchten Salze nicht gehörig entwässert waren: — so wird man den früher von mir daraus gezogenen Schluss, „Reichardt's Gummisäure sei nichts anderes als Tartronsäure,“ wohl ebenso natürlich, wie gerechtfertigt finden. — Gegenwärtig bin ich jedoch zu einer in letzterer Hinsicht etwas modificirten Ansicht gekommen; danach ist, wie ich weiter unten beweisen werde, die von Reichardt in den sogenannten gummisauren Salzen untersuchte Substanz ein Gemenge von Tartronsäure und mehreren anderen syrupförmigen, oder schwer krystallisirbaren Säuren: während die von ihm analysirte, krystallisirte Säure allerdings ziemlich reine Tartronsäure war, die sich aus dem eingedampften Säuregemenge in geringen Mengen ausgeschieden hatte.

Inzwischen ist aus Reichardts Laboratorium eine weitere Arbeit veröffentlicht worden, in welcher¹⁾ Felsko die Annahme eines Gummisäure-Anhydrits von der Formel $C_3H_5O_5$ aufrecht zu erhalten sucht, die Gummisäure selbst aber nun als eine dreibasische Säure, oder vielmehr, um seine eigenen Worte anzuführen, als eine Säure anspricht, „welche für gewöhnlich dreibasisch auftritt, aber auch zweibasisch erhalten werden kann.“ Dieser jedenfalls äusserst mysteriösen Ausdrucksweise, für die ein weiterer Commentar sehr wünschenswerth gewesen wäre, habe ich nur in der Art einen Sinn unterzulegen vermocht, dass Herr Felsko damit etwa das hat sagen wollen, was wir sonst mit der Bezeichnung einer dreiatomig-zweibasischen Säure auszudrücken gewohnt sind: Und wenn ich in dieser Annahme nicht irre, so

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 149, 356.

hätte Herr Felsko seine Gummisäure gerade als diejenige, 3 Atome Kohlenstoff enthaltende Säure charactersirt, als welche man gewöhnlich die Oxymalonsäure, von der Formel $C_3H_4O_5$, zu betrachten pflegt. Ich weiss nicht, in wie weit die Herren Reichardt und Eelsko gegenwärtig die Lehre der Atomigkeit in der Chemie anerkennen, und ob sie mir das Recht zugestehen, ihre früheren Formeln (mit $C = 6$ und $O = 8$) für die gebräuchlichen Atomgewichte $C = 12$ und $O = 16$ umzuschreiben: Jedenfalls wird man mit den heut zu Tage geltenden theoretischen Ansichten ebensowenig im Stande sein eine wirkliche dreibasische Säure mit drei Kohlenstoffatomen, wie überhaupt eine Säure von der Formel $C_4H_2O_6$, abzuleiten: Und das sich das Anhydrid einer dreibasischen, oder gar einer dreiatomig-zweibasischen Säure unter Austritt von $1\frac{1}{2}$ (H_2O) beim einfachen Stehen des Säurehydrats von selbst bilden soll, dass ist gleichfalls eine Zumuthung, die die Weite meines chemischen Gewissens entschieden überschreitet.

Schon aus rein theoretischen Gründen wird man mir also Recht geben müssen, wenn ich die Angaben Felsko's über die Gummisäure direkt beanstande. Allein noch mehr wird man mir in meinem Urtheil beipflichten, wenn man die vollkommene Willkührlichkeit in Betracht zieht, mit der Felsko aus einer Reihe von Basenbestimmungen die Formeln für seine gummisauren Salze abgeleitet hat: da ist auch keine einzige Bestimmung von Krystallwasser zu finden, die auch nur im Entferntesten mit den angenommenen Mengen übereinstimmt; da sind bald 2, bald 3, bald 5, bald 6, bald 0 Atome Krystallwasser ganz nach Belieben angenommen, wie es gerade für die aus der Basenbestimmung erhaltenen Resultate passt: ja es fehlt sogar nicht an einem Beispiel, in welchem aus der wässrigen Lösung eines Salzes eine Silberverbindung ausgeschieden wurde, die das Anhydrid der dreibasischen (oder dreiatomigen?) Säure mit nur zwei Aequivalenten Silberoxyd ohne weiteres direkt verbunden enthalten soll! Da wird aus dem neutralen Salz von der Formel: $3 KO$.

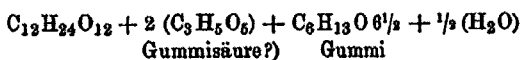
66 Claus: Ueber die Zersetzung des Traubenzuckers

$C_6H_5O_{10} + 3HO$ ¹⁾ durch Zusatz der gleichen zu seiner Darstellung verbrauchten Säuremenge das Salz $2KO$. $C_6H_5O_{10} + 5HO$ rein erhalten! Da entsteht das neutrale Salz $3NH_4O$. $C_6H_5O_{10} + 4HO$ nach längerem Stehen seiner Lösung, und aus dieser wird durch Chlorbarium das saure Barytsalz: $2BaO, HO, C_6H_5O_{10}$ ausgeschieden, während zur Darstellung der Verbindung: $3BaO, C_6H_5O_{10} + 6HO$ ein ammoniakalische Lösung der Säure nöthig ist! Da wird durch Vermischen der mit Kali und Natron gesättigten Gummisäurelösungen, also durch Vermischen von $3KO, C_6H_5O_{10}$ und $3NaO, C_6H_5O_{10}$ ein Doppelsalz von der Formel: $KO, NaO, HO, C_6H_5O_{10}$ erhalten! Und für die Analysen, die alle diese wunderbaren Erscheinungen erklären und beweisen sollen, sind höchst selten einmal mehr als 0,2 Gramm, in vielen Fällen nur 0,1 Gramm, in einzelnen sogar nur 0,07 Gramm Substanz angewendet worden! — In der That alle diese von Herrn Felsko bei Erklärung der gummisauren Salze angewandten Hilfsmittel, um die Annahme des Säureanhydrits $C_6H_5O_{10}$ aufrecht zu halten, zeugen so characteristisch gegen seine und Reichardt's Hypothese von der Zusammensetzung und der Natur der sogenannten Gummisäure, dass ich es nicht umgehen konnte, dieselben wenigstens der Hauptsache nach kurz hervorzuheben.

Ich habe seit meiner früheren Mittheilung über die Bildung der Tartronsäure aus Traubenzucker die Zersetzung des letztern durch Kupferoxyd bei Gegenwart von freiem Kalihydrat vielfach und unter den verschiedensten Umständen wiederholt. Behufs der Gewinnung der dabei entstehenden sauren Producte hat sich die Anwendung von frisch gefälltem Kupferoxyd, die ich schon früher vorge schlagen hatte, am Besten bewährt. Die Ausbeute an solchen Säuren, welche aus neutraler oder schwach essigsaurer Lösung durch Bleizucker-Lösung gefällt werden, hat sich dabei stets, auch beim Arbeiten unter den ver-

¹⁾ Diese von Felsko gebrauchten Formeln, die nicht einfach nach der gegenwärtig üblichen Schreibweise wiedergegeben werden können, sind auf die alten Atomgewichte ($C = 6$) zu beziehen.

schiedensten Bedingungen, als eine verhältnissmässig sehr geringe herausgestellt. Ich habe die Versuche bald ganz im Kleinen, bald in grösserem Maasstabe — mit verdünnten und concentrirteren Lösungen — unter Gegenwart eines grossen Ueberschusses an freiem Alkali und in ganz schwach alkalischen Flüssigkeiten — endlich bei gewöhnlicher mittlerer, wie bei bis 60°C. gesteigerter Temperatur — ausgeführt: In allen Fällen war das wesentliche Resultat dasselbe — aus 30—35 Grammen Zucker wurden niemals mehr, als einige wenige, höchstens 15—20 Gramme an unlöslichem Bleisalz erhalten. Wenn daher Reichardt in seiner Nachschrift zu Felsko's Publication (l. c. 371) sagt: „Die Gummisäure entsteht bei vorschritt-mässiger Zersetzung . . . in grösster Menge,“ so kann ich das jedenfalls nur relativ gelten lassen, insofern man bei unvorsichtiger Ausführung der Reaction noch weniger oder gar Nichts von den hier zunächst in Betracht kommenden Producten erhält. Aber der Annahme Reichardt's, wonach die entstehenden organischen Säuren, deren Bleisalze durch Fällen mit Bleizucker aus neutraler oder schwach essigsaurer Lösung ausgehieden werden, der Hälfte des Kohlestoffgehaltes des durch die Reaction zersetzten Traubenzuckers entsprechen sollen — muss ich auf das Entschiedenste widersprechen; und abgesehen von dem Beweis, der einmal schon in der sichtlich geringen Ausbeute an gefültem Bleisalz liegt, welches man beim Zersetzen der neutralen Lösung mit Bleiacetat erhält, kann ich durch verschiedene quantitative Untersuchungen den schlagendsten Beleg für meine Behauptung liefern: insofern sich aus einem Molekül Zucker ($C_6H_{12}O_6$) bei seiner Oxydation durch Kupferoxyd nicht mehr, als die zur Neutralisation von einem Molekül Kalihydrat (KHO) nöthige Menge von Säuren überhaupt bildet. Nach Reichardt's Hypothese, wie er sie in der Gleichung:



68 Claus: Ueber die Zersetzung des Traubenzuckers

ausgedrückt hat, müssten bei der Zersetzung von 2 Molekülen Traubenzucker 2 Moleküle Gummisäure (?) und (wenn man dieselbe, trotz Felsko, nur zweibasisch annehmen will) damit wenigstens vier Säureatomitäten entstehen. Es müssten also bei der Oxydation von einem Molekül Zucker (= 180 Grm.) zwei Moleküle Kalihydrat (112 Grm.) durch die entstehende Säuremenge¹⁾ neutralisirt werden. Aber dazu stimmen die Thatsachen, wie ich sie aus mehreren Reihen von quantitativen Untersuchungen feststellen konnte, auch nicht im Entferntesten, sondern selbst wenn ich die Ausführung der Reaction unter erhöhter Temperatur (über 60°) vornahm, zeigte sich stets etwas mehr, als die Hälfte der eben berechneten Kalimenge weitaus genügend, um nach vollkommener Reduction des zur Zersetzung von 1 Molekül Traubenzucker nöthigen Kupferoxyds in der Reactionsflüssigkeit noch stark alkalische Reaction zu erhalten.

Im Allgemeinen hatte ich schon von meinen ersten Versuchen an in der Regel 250 Grm. reinen krystallisirten Kupfervitriol anzuwenden gepflegt; dieser wurde in Wasser gelöst, mit Kalihydrat gefällt und der entstandene Niederschlag nach dem Kochen so lange ausgewaschen, bis das ablaufende Wasser vollkommen neutrale Reaction zeigte²⁾. Man erhält so, in runder Zahl ausgedrückt, etwa 80 Grm. Kupferoxyd, welche nach der oft bestätigten Angabe Fehlings 36 Grm. Traubenzucker oxydiren; 10 CuO = 800 und 2 C₆H₁₂O₆ = 360). Diesen Verhältnissen gegenüber würde die obige Zersetzungsgleichung nach Reichardt im Ganzen 22,4 Grm. Kalihydrat erfordern, um schliesslich eine neutrale Lösung resultiren zu lassen. — Anfangs hatte ich der bei oberflächlicher Betrachtung nicht auffallenden Ver-

¹⁾ Es müssten demnach aus 30 Grm. Zucker 20 Grm. Tartronsäure und 54 Grm. Bleisalz erhalten werden!

²⁾ Bekanntlich sind dann noch immer geringe Spuren von Kali in dem Kupferoxyd enthalten. Wenn deshalb die mit diesem Kupferoxyd ausgeführten Bestimmungen auch nicht den Anspruch auf grosse Genauigkeit machen dürfen, so kann bei den hier geltenden Differenzen der dadurch entstehende Fehler doch wohl vernachlässigt werden.

muthung Reichardts folgend, dass überschüssiger Zucker ohne weiteren Einfluss sei, stets einen Ueberschuss von Traubenzucker zugesetzt und in der Hoffnung, dadurch die Beendigung der Reaction zu beschleunigen, auch immer nach und nach mehr Kalihydrat zugefügt, als der obigen Berechnung entspricht; denn es schien mir klar, dass zuletzt, wenn sich die Lösung immer mehr der neutralen Reaction näherte, die Umsetzung der letzten Zuckermengen sehr verlangsamt werden müsste. Da der angewendete Ueberschuss von Kalihydrat jedoch stets nur ein kleiner war, so musste es mir bald auffallen, welche grosse Quantitäten von Essigsäure verbraucht wurden, um die, zur Fällung der entstehenden Flüssigkeit mit Bleiacetat nöthige Neutralisation zu bewirken: Und dieser Umstand war es in der That, der mich zunächst veranlasste, die quantitativen Verhältnisse genauer in Betracht zu ziehen. Es wurde zu diesem Zweck, ohne die sonstigen Verhältnisse zu ändern, also unter Beibehaltung eines Ueberschusses von Zucker, die nach Reichardt's Gleichung sich berechnende Menge Kalihydrat (22,4 Grm.) zu 250 Cc. in Wasser gelöst und unter sorgfältiger Einhaltung stets alkalischer Reaction nach und nach der in Zersetzung begriffenen Flüssigkeit von dieser Lösung zugesetzt: Nach Verbrauch von etwa 180 Cc. derselben war die Reduction des Kupferoxyds beendet und die alkalische Reaction blieb constant. Bis zur Erreichung dieses Punktes sind, auch wenn man durch Einstellung des Reactionsgefässes in warmes Wasser die Temperatur stets auf 40—50° erhält, für die oben angegebenen Quantitäten immerhin 3—4 Tage nothwendig, und bei der bekannten Einwirkung, welche freie Basen auf Traubenzucker schon bei gewöhnlicher Temperatur ausüben, konnte es wohl kaum zweifelhaft sein, dass unter den beschriebenen Verhältnissen auch eine Zersetzung eines Theils des Zuckers durch Kalihydrat eingetreten und damit eine Trübung des ganzen Vorganges erfolgt sein möchte. Die folgenden Versuche führte ich demnach, diesen Ueberlegungen entsprechend, in der Weise aus, dass zu den, mit vielem Wasser angerühr-

70 Claus: Ueber die Zersetzung des Traubenzuckers

ten 80 Grm. frisch bereiteten Kupferoxyds allmählich der in Wasser gelöste Zucker (im Ganzen genau 36 Grm.) und immer kleine Mengen der zu 250 Cc. gelösten Kalimenge von 22,4 Grm. zugegeben wurden, während die Temperatur möglichst gleichmässig auf 30° erhalten blieb. Ich brauchte so in der That durchschnittlich (aus 8 Versuchen) nicht mehr als 140—160 Cc. der Kalilösung, um unter Constantbleiben starker alkalischer Reaction das Ende der Zuckersersetzung herbeizuführen, welches durch die Indifferenz der resultirenden Lösung gegen Fehlingsches Reagens leicht constatirt werden konnte. — Wenn die hier beschriebenen Versuche auch nicht den Anspruch auf absolute Genauigkeit machen können und sollen, so beweisen sie doch auf das Evidendeste die Unrichtigkeit von Reichardts Ansicht über die bei der Zersetzung des Zuckers durch Kupferoxyd geltenden Verhältnisse. Ich werde im Folgenden auf in der gleichen Richtung, aber unter andern Bedingungen ausgeführte, quantitative Bestimmungen nochmals zurückkommen, die einen näheren Aufschluss über diese Verhältnisse gestatten. Zunächst aber möchte eine eingehende Betrachtung der bei unserer Reaction entstehenden sauren Producte hier am Platze sein.

Wird nach beendeter Reaction, um die Filtration von dem ausgeschiedenen Kupferoxydul zu erleichtern, die Flüssigkeit schwach essigsauer gemacht, so erhält man aus dem Filtrat beim Zersetzen mit Bleiacetat einen voluminösen, aber nach dem Trocknen äusserst gering erscheinenden Niederschlag. Die daraus mit Schwefelwasserstoff abgeschiedenen Säuren characterisiren sich als ungemein leicht zersetzlich. Eindampfen auf dem Wasserbad vertragen sie nicht, ohne unter Bildung humusartiger Substanzen braune Färbung anzunehmen, und auch beim Eindunsten in niederer Temperatur, selbst über Schwefelsäure im luftleeren Raum, erhält man stets nur einen braun gefärbten Syrup, aus dem erst nach längerer Zeit geringe Mengen von Krystallen ausgeschieden werden. — Neutralisirt man die nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff aus dem unlöslichen Bleiniederschlag erhaltene saure Flüssigkeit (natür-

lich nach dem Verjagen des überschüssigen Schwefelwasserstoffs) mit Ammoniak, so wird schon dadurch das Eintreten einer bedeutenden braunen Färbung hervorgerufen; diese nimmt nun beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade immer mehr zu, so dass am Ende beim Erkalten der zu Syrupconsistenz eingeengten Flüssigkeit ein geradezu schwarz gefärbter Krystallbrei hinterbleibt. Lässt man die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säuren langsam über Schwefelsäure verdunsten, ohne sie einer höheren Temperatur auszusetzen, so wird das Auftreten der dunkelen Färbung zwar etwas, jedoch nur wenig vermieden; in beiden Fällen jedoch zeigt der erhaltene Krystallbrei stark saure Reaction und besteht, wie man mit dem blossen Auge deutlich erkennen kann, selbst nach wochenlangem Stehen, sei es in feuchter, sei es in absolut trockener Atmosphäre, aus einem Gemenge: nämlich zum Theil aus meist zu fächerartigen oder federfahnenförmigen Aggregaten gruppirten Krystallnadeln, theils aus einer ganz amorphen, gummiartig erstarrten Substanz.

Von Wasser wird die ganze Masse ziemlich leicht zu einer braunen Lösung aufgenommen, und nach dem Entfärben mittelst Thierkohle wird in derselben durch anhaltendes Kochen die braune Färbung in der Regel noch einmal von Neuem hervorgerufen, so dass man erst durch mehrmals wiederholtes Behandeln mit Thierkohle, eine beim Einkochen sich nicht mehr bräunende Lösung zu erhalten vermag. Aber auch aus dieser resultirt, selbst wenn man während des Eindunstens die alkalische Reaction durch öfteren Zusatz von Ammoniak wiederherstellt, stets ein stark sauer reagirendes Product, welches ebenfalls wieder als ein Gemenge von theilsgummösen, theils in schönen Säulen und Nadeln krystallisirten Salzen mit unbewaffnetem Auge zu erkennen ist.

Durch sehr vorsichtiges Behandeln mit sehr wenig kaltem Wasser, oder besser noch mit absolutem Alkohol, gelingt es, das gummöse Salz ziemlich vollständig zu entfernen, und so, freilich nur in sehr geringen

72 Claus: Ueber die Zersetzung des Traubenzuckers

Mengen, das krystallinische Ammoniaksalz anscheinend rein zu erhalten.

Die mit so dargestellten Krystallen ausgeführten Analysen lieferten jedoch durchaus nicht übereinstimmende Resultate, zeigten vielmehr solche Differenzen, dass sich aus ihnen kein directer Schluss ableiten lässt. Denn die Ammoniakbestimmungen ergeben von 15,3 bis 17,4 p.C. NH_3 — die Verbrennungen von 25,6—28,9 p.C. C. und von 5,5—6,0 p.C. H. schwankende Zahlen. Dennoch glaube ich in diesen Krystallen Verbindungen derselben Säure nämlich der Oxymalonsäure, annehmen zu dürfen, und wenn man bedenkt, dass das neutrale tartronsaure Ammoniak ($2 \text{NH}_4 \cdot \text{C}_3 \text{H}_2 \text{O}_5$), wie die meisten neutralen Ammoniaksalze zweibasischer Säuren, unter allmählicher Abgabe von Ammoniak in das saure Salz ($\text{HN}_4 \cdot \text{H} \cdot \text{C}_3 \text{H}_2 \text{O}_5$) übergeht, so wird meine Vermuthung, es mit keinem der beiden Salze im reinen Zustande zu thun gehabt zu haben, vielmehr, da beide Salze ziemlich gleich leicht in Wasser löslich zu sein scheinen, je nach dem längern oder kürzern Eindampfen und Stehenlassen über Schwefelsäure, bald ein mehr oder weniger saures Gemenge derselben unter Händen gehabt zu haben — dem Vergleich der folgenden Zahlen gegenüber als sehr wahrscheinlich anerkannt werden müssen:

Neutrales Salz, berechnet:	gefunden			Saures Salz, berechnet:
	I.	II.	III.	
C = 23,37	24,3	25,6	25,1	26,27
H = 6,49	6,1	5,5	5,6	5,11
$\text{NH}_3 = 22,07$	17,4	15,3	15,8.	12,40

Von Herrn Felsko liegen dem gegenüber die Ammoniakbestimmungen zweier krystallisirter Ammoniaksalze vor, deren Ergebnisse annähernd auf die neutrale Verbindung einerseits, und auf die saure andererseits passen: Auf NH_3 berechnet fand er nämlich 21,7 p.C. und 14,9 p.C. — Leider ist dabei nicht genauer angegeben, wie das erstere Salz ohne saure Reaction erhalten werden konnte, mir ist es selbst dadurch, dass ich die Krystalle einige Zeit in einer Ammoniakatmosphäre stehen liess, nicht gelungen,

eine neutral reagirende Substanz zur Analyse zu bringen. Lässt sich nach den hier beschriebenen Thatsachen das Ammoniaksalz als zur Untersuchung überhaupt nicht geeignet bezeichnen, so muss seine Anwendung zur Darstellung der übrigen, unlöslichen Metallsalze nicht minder unpraktisch erscheinen. — Und in der That erhält man die letzteren auf diese Weise niemals von constanter Zusammensetzung. Nimmt man nun aber noch hinzu, dass Herr Felsko für die Gewinnung der von ihm untersuchten unlöslichen Metallsalze nicht einmal die reinen, von den unkrystallisirbaren Ammoniaksalzen möglichst getrennten Krystalle benutzte, sondern die aus dem Säuregemenge direct erhaltenen Ammoniaklösungen — in einigen Fällen sogar, wie es scheint, noch mit alkalischer Reaction — verwendete; so wird man leicht verstehen, warum derselbe analytische Resultate erhielt, für deren Erklärung er solche auffallende und ungerechtfertigte Krystallwasser-Hypothesen machen musste.

Zunächst lag nun hiernach der Gedanke nahe, für die Fällung der Baryt-, Kalk-, Blei-Verbindungen u. s. w. die neutralen Kali- oder Natron-Salze zu verwenden, allein dabei stellte sich die Schwierigkeit ein, dass man die letzteren, wie es mir wenigstens nach meinen bisherigen Erfahrungen scheint, nicht leicht in reinem Zustande zu isoliren vermag. Neutralisirt man die aus dem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff abgeschiedenen Säuren mit kohlen-saurem Kali (resp. Natron), so hat man es in dieser Lösung, wie die bei meinen Untersuchungen des Ammoniak-salzes gemachten Erfahrungen ergeben, mit einem Salz-gemenge zu thun, aus dessen directer Anwendung zur Fällung der unlöslichen Metallverbindungen natürlich wieder Gemenge erhalten werden müssen; und dass dem wirklich so ist, geht weiter daraus hervor, dass die mit derselben Kalisalz-lösung bereiteten Blei-, Kalk-, und Baryt-Salze bei der Analyse Resultate ergeben, welche dem Verhältniss von Pb zu Ca zu Ba durchaus nicht entsprechen.

Herr Felsko, der diese letztere Thatsache in seinen

74 Claus: Ueber die Zersetzung des Traubenzuckers

analytischen Bestimmungen gleichfalls constatirt, glaubt dafür eine Erklärung in der Annahme verschiedener, wenn auch durch den Versuch nicht nachweisbarer Krystallwasser-Gehalte finden zu dürfen; mir dagegen scheint der Grund einfach darin zu liegen, dass auf Zusatz von Chlorcalcium, oder Chlorbarium, oder Bleizucker bald die eine, bald die andere der vorhandenen Säuren mehr oder weniger unvollständig gefällt wird; und diese meine Ansicht möchte wohl dadurch entscheidend bewiesen werden, dass man auch beim fractionirten Fällen mit demselben Metallsalz die einzelnen Fractionen nicht von gleicher Zusammensetzung findet: eine Erscheinung, zu deren Erklärung eine ähnliche Annahme, dass dasselbe Salz im Anfang mit anderem Krystallwassergehalt, als später herausfalle, doch wohl nicht als zulässig betrachtet werden dürfte.

Mit Hilfe dieser partiellen Fällungen erhielt ich mehrmals Fractionen, deren Analysen mit meinen früheren Angaben über tartronsauren Kalk und Baryt hinreichend übereinstimmen, von denen ich die folgenden hervorhebe:

	gefunden.			berechnet.		Frühere Analysen.		
	I.	II.				I.	II.	III.
Ca	24,8	25,0	—	25,8	—	25,7	25,5	25,2
Ba	53,1	52,9	—	53,7	—	53,2	53,4	53,1
Pb	62,5	—	—	63,7	—	—	—	—

Weitere Angaben über diese fractionirten Fällungen zu machen bin ich gegenwärtig noch nicht im Stande. Nur so viel sei hier erwähnt, dass ich oft genug statt der obigen gewünschten Zahlen solche erhielt, die um 2, selbst um 4 p.C. zu gering ausfielen.

Nach dem Eindampfen und weiteren Eindunsten der neutralen Lösungen des Kali- oder Natron-Salzes über Schwefelsäure erhält man allerdings in der fast syrupdicken Lösung erkennbare Krystallgruppen; aber diese Krystalle in reinem Zustande zu isoliren ist mir nicht gelungen, denn dieselben sind in Wasser und auch in Alkohol so leicht löslich, dass beim Versuch, durch Abspülen die nicht

krystallisirte Masse zu entfernen, sofort fast Alles in Lösung geht; man müsste schon grosse Mengen dieser Salze, wie sie mir leider nicht zu Gebote standen und wie sie nicht leicht zu erhalten sind, verarbeiten können, um auf diesem Wege zum Ziel zu gelangen. Am Besten noch, glaube ich, wird man ein günstiges Resultat von der Benutzung des sauren Kalisalzes erwarten dürfen: denn diese Verbindung der Tartronsäure scheint ähnlich, wie das saure Ammoniaksalz derselben, leicht krystallisirbar und schwerer löslich zu sein. Meine nächsten Versuche, zu denen ich eben das nöthige Material sammle, sollen in dieser Richtung ausgeführt werden.

Nach Beendigung der eben kurz erwähnten Versuche mit den neutralen Kali- und Natron-Salzen bin ich nochmals auf die Benutzung der krystallisirten, mehr oder weniger sauren Ammoniakverbindungen zurückgegangen, in der Hoffnung, durch fractionirte Fällung ihrer Lösungen zu günstigeren Ergebnissen zu gelangen; allein auch diese Erwartungen haben sich nicht in der gewünschten Weise realisirt, und wenn ich auch das eine oder das andere Mal Fractionen ausgeschieden bekam, deren Analysen mit der Zusammensetzung reiner tartronsaurer Salze übereinstimmen, so sind das im Ganzen doch nur einzelne Fälle gewesen, deren Eintreffen man am Ende auch einem blossen Zufall zuschreiben könnte. Deshalb unterlasse ich es wenigstens vor der Hand, die Ergebnisse der vielen von mir ausgeführten Analysen, welche, wie gesagt, nicht unbedeutende Differenzen zeigten, hier zusammenzustellen.

Leider war mein ganzes Material für diese Versuche verbraucht, ehe ich mir den sichersten Weg, der zu einem absolut unfehlbaren Resultat gelangen lassen muss, klar feststellen konnte. Dieser besteht unzweifelhaft darin, das gereinigte krystallisirte Ammoniaksalz, ohne Beachtung seiner Reaction ins Bleisalz überzuführen, dieses mit Schwefelwasserstoff zu zersetzen, aus der so gereinigten Säure das neutrale Kalisalz und aus diesem die übrigen Verbindungen darzustellen. Allerdings ist diese Methode,

76 Claus: Ueber die Zersetzung des Traubenzuckers

abgesehen von ihrer Umständlichkeit, jedenfalls mit grossem Verlust verbunden; aber dennoch werde ich sie, neben der eben erwähnten Benutzung des sauren Kalisalzes, für meine fortgesetzten neuen Untersuchungen zum Ausgangspunkt nehmen.

So wenig erschöpfend die vorstehenden Mittheilungen in Betreff der scharfen Definition der einzelnen Säuren auch sein mögen, so wird man doch die Richtigkeit des aus ihnen gezogenen Schlusses, dass bei der Oxydation des Traubenzuckers durch Kupferoxyd in alkalischer Lösung mehrere, durch Bleiacetat fällbare Säuren gebildet werden, nicht wohl in Abrede stellen können, und dieses zu beweisen, war die nächste Aufgabe, die ich meinen Untersuchungen gestellt hatte.

Diese, durch Bleizuckerlösung fällbaren Säuren sind indess nicht die einzigen sauren Producte, welche bei unserer Reaction entstehen, sondern es werden stets auch Ameisensäure und Essigsäure und vielleicht auch noch andere, nicht oder weniger flüchtige Säuren gebildet. Die beiden ersteren, Ameisensäure und Essigsäure, lassen sich wenigstens immer in nicht zu übersehenden Mengen erhalten, wenn man nach der vollständigen Reduction des Kupferoxyds die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, vom Kupferoxydul abfiltrirt und dann nach Zusatz von etwas überschüssiger Schwefelsäure und viel Wasser der Destillation unterwirft. Das überdestillirende Wasser reagirt deutlich sauer, wenn auch nicht gerade sehr stark, was übrigens bei der grossen Verdünnung nicht auffallen kann; und wenn man die Destillation, unter Nachgiessen von Wasser, lange genug fortsetzt, so erhält man genügende Mengen der beiden Säuren, um sie von einander trennen und sicher bestimmen zu können. Ich habe das saure Destillat mit kohlen-saurem Blei neutralisirt und die krystallisirten Bleisalze durch absoluten Alkohol getrennt. Die bei den Bleibestimmungen der beiden Theile gefundenen Resultate

lassen keinen Zweifel an dem Vorhandensein der genannten Säuren.

Für die Ausführung des vorstehend beschriebenen Versuches wurde auf eine äusserst starke Verdünnung mit Wasser, und auf die Vermeidung eines jeden bedeutenderen Ueberschusses von Schwefelsäure Bedacht genommen, um zu verhüten, dass bei der Destillation etwa eine Zersetzung der primären Producte bewirkt werden möchte, auf deren Rechnung man dann erst die Entstehung der flüchtigen Säuren zurückführen könnte. In der That hat die weitere Untersuchung des Destillationsrückstandes ergeben, dass trotz der beobachteten Vorsichtsmassregeln dennoch wenigstens theilweise eine Veränderung durch das Kochen mit der verdünnten Schwefelsäure bewirkt wird. Denn der Destillationsrückstand enthält Oxalsäure, die man schon durch Ausschütteln der sauren Flüssigkeit mit Aether in deutlich erkennbaren Mengen erhalten kann, während diese Säure unter den Producten, wie sie direct aus der Zersetzung des Traubenzuckers unter den von mir eingehaltenen Bedingungen hervorgehen, niemals in nachweisbaren Mengen vorhanden ist; und hiernach erschien es denn allerdings nicht ganz unwahrscheinlich, dass wirklich die aufgefundene Ameisensäure und Essigsäure erst bei der weiteren Zersetzung der ursprünglichen, durch Bleizucker fällbaren Säuren in Folge des Kochens mit Schwefelsäure zugleich mit der Oxalsäure gebildet wären.

Um in dieser Richtung vollkommen klaren Aufschluss zu erhalten, war der einfachste Weg, die mit Bleiacetat ausgefällten Bleisalze der oben besprochenen Säuren für sich mit verdünnter Schwefelsäure der Destillation zu unterwerfen, und dabei zeigte sich nun, dass in diesem Falle auch keine Spur einer flüchtigen Säure in dem abdestillirten Wasser enthalten ist. Wohl aber waren auch jetzt wieder in dem Destillationsrückstand nicht unbeträchtliche Mengen von Oxalsäure aufzufinden; so dass aus diesen Versuchen auf das Schla-

78 Claus: Ueber die Zersetzung des Traubenzuckers

genste hervorgeht, dass die Entstehung der Ameisensäure und Essigsäure ebenso wenig mit der Bildung der Oxalsäure, wie mit der Zersetzung des durch Bleiacetat fällbaren Säuregemenges in Verbindung zu bringen ist. Aus einer sekundären Zersetzung des gummiartigen Körpers aber, der bei unserer Reaction gebildet wird, kann man die Entstehung der beiden flüchtigen Säuren auch nicht ableiten, denn dieser Gummi geht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, wie schon Reichardt nachgewiesen hat, einfach wieder in Traubenzucker über; und es bleibt also, wenn man die directe Erzeugung der Ameisensäure und Essigsäure aus der Einwirkung von Kupferoxyd auf Traubenzucker nicht zugeben will, keine andere Interpretation mehr übrig, als durch die Annahme, dass neben dem Gemenge von nicht flüchtigen Säuren, welches Reichardt als Gummisäure betrachtet hatte, und neben dem gummiartigen Körper noch eine andere, bis jetzt noch nicht aufgefundene Substanz gebildet werden müsste, bei deren anhaltendem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nun erst Ameisensäure und Essigsäure entständen. Mir scheint jedoch diese letztere Hypothese ebenso überflüssig und zwecklos, wie, vor der Hand wenigstens, unwahrscheinlich; und man wird daher am Einfachsten und Sichersten als die, bei der Trommer'schen Zuckerreaction entstehenden Producte die folgenden drei Gruppen zu betrachten haben:

1. Ameisensäure und Essigsäure,
2. Ein Gemenge nicht flüchtiger Säuren, enthaltend Tartronsäure, die im freien Zustande krystallisirt erhalten werden kann und deren lösliche Salze gleichfalls krystallisiren — dann wenigstens eine Säure, die sich beim Kochen ihrer wässrigen oder ammoniakalischen Lösung unter Bildung humusartiger Körper leicht zersetzt — und endlich wenigstens eine Säure, die, selbst unkrystallisirbar, auch ihre löslichen Salze nur zu gummösen Massen erstarren zu lassen scheint.
3. Ein gummiartiger Körper.

In einer oben schon einmal citirten Nachschrift zu Felsko's Arbeit (l. c. S. 369) hat Reichardt noch einige Bemerkungen gegen mich gerichtet, deren etwas nähere Beleuchtung sich an meine vorstehenden Mittheilungen, wie mir scheint, am Passendsten anschliesst. Zunächst sagt Reichardt: „Die Formel der Gummisäure gründet sich . . . namentlich auch auf das gleichzeitige Auftreten des gummiähnlichen Körpers, welchen ich als Kohlenhydrat hinstellen musste. Traubenzucker = $C_{24}H_{24}O_{24}$ + 20 CuO geben 1 Aeq. Gummi = $C_{12}H_{13}O_{13}$ + 2 Aeq. Gummisäure = $C_{12}H_{10}O_{20}$ + 1 Aeq. HO + 10 Cu₂O.“ Das heisst mit anderen Worten nichts weiter als: Die Formel $C_6H_5O_{10}$ ist namentlich deshalb aufgestellt, um die Zersetzung des Zuckers durch eine einfache Gleichung elegant ausdrücken zu können. Wie wenig in unserem Falle aber mit einer solchen Gleichung gedient ist, wie sehr dieselbe vielmehr in ihrer Einfachheit den Thatsachen geradezu ins Gesicht schlägt, wie schwach und haltlos also diese Stütze, die Reichardt seiner Formel geben zu müssen glaubt, wirklich ist, werde ich nach meinen eben mittgetheilten Untersuchungen nicht mehr näher hervorzuheben brauchen.

Ferner heisst es in Reichardt's Nachschrift weiter: „Wenn Claus . . . anführt, dass ich jedenfalls wasserhaltige Substanzen gehabt habe, so müssen ihm meine Angaben über das Verhalten sowohl des Kalk- wie Baryt-Salzes u. s. w. bei 100° C. ganz entgangen sein.“ Nun nach Reichardt's Angabe (Ann. Chem. Pharm. 127, 303) ist die Formel des von ihm untersuchten Kalksalzes: $2CaO, C_6H_5O_{10} + 2HO + aq.$, und aus diesem Salz sollen bei 100° nur 4,33 p.C. = 1 HO entweichen: Reichardt nimmt also selbst sein Kalksalz wasserhaltig an, und mit demselben Recht, deutet mich, mit dem er aus seinen zwei Kalkbestimmungen die Formel: $2CaO, C_6H_5O_{10} + 2HO$ ableitet, kann man auch die Formel: $Ca, C_3H_2O_5 + 2H_2O$ daraus ableiten, ohne mir damit ein Uebersehen seiner Angaben zu Schulden kommen zu lassen. Die Vermuthung, Reichardt habe die von ihm untersuchten Salze aus

80 Claus: Ueber die Zersetzung des Traubenzuckers

Furcht, sie bei höherer Temperatur zersetzt zu erhalten, nicht hinlänglich getrocknet, musste übrigens um so näher liegen, da er selbst im Kalksalz und im Bleisalz auch nach dem von ihm ausgeführten Trocknen noch Krystallwasser annimmt.

Früher konnte ich mir die Angaben Reichardt's über die so leichte, beim Barytsalz z. B. schon bei 95° eintretende Zersetzbarkeit seiner Salze nicht erklären, meine neueren Erfahrungen reichen dazu jedoch in genügender Weise aus. Reichardt hatte nämlich in dem ihm zur Darstellung der unlöslichen Verbindungen dienenden Säuregemenge die leicht zersetzbare und damit die Bräunung bedingende Säure noch unverändert erhalten und dieselbe nicht, wie ich, durch Eindampfen der freien Säuren oder ihrer Ammoniaksalze zerstört und entfernt. Diese Säure aber geht beim Fällen der neutralen Salzlösungen mit in den Niederschlag über, ohne dessen weisse Farbe in der Kälte irgend wie zu trüben; aber beim Erhitzen erleiden ihre Salze schon bei oder unter 100° Zersetzung, wodurch sie natürlich eine Krystallwasser-Bestimmung aller der Substanzen, in denen sie enthalten sind, unausführbar machen. Ich habe das selbst mehrmals durch den Versuch prüfen können. Wenn ich den zuerst erhaltenen, vollkommen weissen Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzte, und die abfiltrirte saure Lösung, nach dem Verdunsten des Schwefelwasserstoffs, mit kohlsaurem Kali neutralisirte, so erhielt ich bei ihrer directen Anwendung zum Fällen vollkommen weisse Niederschläge, die jedoch das Trocknen im Luftbad nicht ohne Zersetzung vertragen. Wenn ich dagegen die Lösungen der freien Säuren oder ihrer Ammoniaksalze eindampfte, mit Thierkohle entfärbte, und nun erst zur Darstellung der unlöslichen Verbindungen benutzte, so konnten diese, ohne Zersetzung zu erleiden, bis 110° erhitzt werden.

Endlich sagt Reichardt: „Die Differenz ist eine viel zu grosse, als dass sie in den Untersuchungen übersehen werden kann, indem sämtliche Salze das Anhydrit

$C_6H_5O_{10}$ unangetastet enthalten etc.“ — Allein gerade diese letzte Behauptung ist bis jetzt noch einer jeden, auch nur einigermaßen brauchbaren Begründung baar; im Gegentheil, wenn irgend Etwas geeignet ist, ihre Unwahrscheinlichkeit in recht klares Licht zu setzen, so sind das, meines Erachtens, eben die von Herrn Felsko bei seinen Untersuchungen erhaltenen analytischen Resultate, die, wie man nicht läugnen kann, nur in der allergezwungensten Weise mit der Annahme des Gummisäure-Anhydrits in Einklang gebracht werden können. —

Ohne in die Richtigkeit und Genauigkeit der so oft geprüften und ebenso oft bewährten Fehling'schen Zuckerprobe einen Zweifel zu setzen, schien es mir den, im Vorstehenden beschriebenen Erfahrungen gegenüber als durchaus nicht unwahrscheinlich, dass die von Fehling angegebenen Verhältnisse von Kupferoxyd und Traubenzucker für die Reduction des letzteren nicht unter allen Umständen, sondern nur unter den von ihm vorgeschriebenen Bedingungen, die zutreffenden sein möchten, dass also bei Anwendung anderer Concentrationen der betreffenden Lösungen und unter Anwendung anderer Mengenverhältnisse von überschüssiger Weinsäure und Kali etc. andere Beziehungen zwischen Kupferoxyd und Zucker, als die von 5 Mol. zu 1 Mol., sich ergeben möchten.

Ich habe daher eine grosse Reihe von Versuchen unter den verschiedensten Versuchsbedingungen theils selbst ausgeführt, theils auch in Wiederholung durch Herrn Lehramtspraktikanten Koch, Dr. Krall und Stud. Keerl ausführen lassen: immer wurden bei den verschiedensten Concentrationen — bei Gegenwart von vielem überschüssigen weinsäuren Salz und vielem freien Aetzkali — sowie beim Fehlen eines grösseren Ueberschusses des einen oder des andern — oder beider — genau dieselben Resultate erhalten: immer wurden genau 5 Mol. Kupfer-

82 Claus: Ueber die Zersetzung des Traubenzuckers

oxyd durch 1 Mol. Zucker ($= C_6H_{12}O_6$) reducirt, wie das auch für ausgeschiedenes Kupferoxyd, ohne die Gegenwart von Weinsäure, wenigstens nahezu gilt. Dabei ist nur das Eine zu bemerken, dass es, um genau zutreffende Resultate zu erhalten, durchaus nothwendig ist, die Einwirkung des freien Kali's auf den Zucker, in höherer Temperatur namentlich, zu vermeiden. Das gelingt unter Anwendung von Weinsäure vollkommen, wenn man die alkalische Kupferoxydlösung zum wallenden Sieden erhitzt, und dann erst unter fortwährendem Umrühren die Zuckerlösung sehr langsam in immer kleinen Dosen hinzufügt. Mit ausgeschiedenem Kupferoxyd dagegen (unter Ausschluss von Weinsäure) gelingt es eigentlich nie absolut genau, weil der Zucker nur bei Gegenwart von freiem Kali auf das Kupferoxyd reducirend wirkt, und weil auch in der Kälte stets eine partielle Einwirkung des Alkalis auf den erstern erfolgt, ehe dieser mit dem ausgeschiedenen Oxyd in genügender Menge zur Wirkung gelangt. — Allein annähernd genau werden die Ergebnisse des Versuchs doch, wenn man, wie oben beschrieben, Zucker und Kali, beide in sehr verdünnter Lösung, in immer nur kleinen Mengen zu der möglichst wenig erwärmten Flüssigkeit, in der das Kupferoxyd suspendirt ist, hinzugebt, und durch ununterbrochenes Schütteln die Reaction begünstigt.

Wie weit dieselbe mit dem gewünschten Erfolg verlaufen ist, lässt sich stets nach ihrer Beendigung an dem vom Kupferoxydul ablaufenden Filtrat erkennen, insofern dasselbe im günstigen Fall vollkommen farblos sein muss. — Je intensiver gelb oder gar braun die filtrirte Flüssigkeit gefärbt ist, um so mehr Zucker ist der zersetzenden Einwirkung des Alkalis anheim gefallen und um so mehr Zucker hat man auch demgemäss zur vollständigen Reduction des Kupferoxyds verwenden müssen.

Nach Fehling's Vorschrift (Ann. Chem. Pharm. 72, 108) werden auf 40 Grm. krystallisirten Kupfervitriol 160 Grm. neutrales weinsaures Kali und 600—700 Grm. Natronlauge von 1,12 spec. Gewicht angewandt, was auf 1 Atom Cu

(= 64) nahezu 4,4 Mol. Weinsäure und über 10 Mol. Natron entspricht. — Von Fehling ist die so zusammengesetzte Lösung ausdrücklich deshalb empfohlen worden, weil sie Jahre lang ohne Zersetzung haltbar ist, und auch dann noch, ohne Reduction zu erleiden, gekocht werden kann. Ich habe mit, nach dieser Vorschrift bereiteter Titreflüssigkeit vielfach gearbeitet und kann die Genauigkeit von Fehling's vor 22 Jahren gemachten Angaben nur vollkommen bestätigen. Wenn ich dennoch die Fehling'sche Zuckerprobe einer eingehenden Untersuchung unterzogen habe, so geschah es entschieden nicht, um für ihre praktische Ausführung eine Verbesserung zu suchen, sondern lediglich, um die bei ihr zur Geltung kommenden Reactionen genauer zu studiren.

Diejenigen Fragen, deren nähere Betrachtung mir zu diesem Zweck zunächst nöthig schien, lassen sich am Besten unter den folgenden drei Rubriken zur Uebersicht bringen:

1) Wie viel Weinsäure ist erforderlich, um ein Molekül Kupferoxyd in alkalischer Lösung zu erhalten? — Wie verhält sich eine derartige mit Kupferoxyd gesättigte alkalische Weinsäurelösung beim Aufbewahren und beim Kochen? Ist sie zur Anwendung für die Zuckerbestimmung geeignet? und wenn nicht, ist zur sicheren Ausführung der letzteren ein so grosser Ueberschuss von Weinsäure nothwendig, wie ihn Fehlings Flüssigkeit enthält? —

2) Wie viel Alkali wird bei der Oxydation von 1 Mol. Zucker durch die daraus entstehenden Säuren neutralisirt? Ist der Zusatz dieser Menge Alkali genügend, um einen glatten Verlauf der Bestimmung zu gestatten, oder ist ein weiterer Ueberschuss, und dann ein wie grosser, erforderlich? —

3) Welchen Einfluss übt die Concentration der Flüssigkeiten auf den Verlauf der Zuckerprobe unter den verschiedenen Umständen aus? —

84 Claus: Ueber die Zersetzung des Traubenzuckers

Für die Beantwortung der unter 1 und 2 gestellten Fragen wurden, unter anderen, namentlich Lösungen von der folgenden Zusammensetzung angewendet:

50 Grm. krystallisirter Kupfervitriol, gelöst zu 1000 Ccm.

60 Grm. Weinsäure, gelöst zu 1000 Ccm.

Eine zehnfache Verdünnung dieser Säurelösung.¹⁾

Eine 1% Kalilösung, — 100 Ccm. = 1 Grm. KHO.

Eine 1% Zuckerlösung, — 100 Ccm. = 1 Grm. $C_6H_{12}O_6$.²⁾

Die Concentrationen dieser Lösungen sind nicht, wie man auf den ersten Blick vermuthen könnte, willkürlich gewählt, sondern aus meinen ersten Beobachtungen hergeleitet, bei denen ich es für vorthellhaft hielt, unter Anwendung der unten näher zu besprechenden Verhältnisse eine Reactionsflüssigkeit zu erhalten, deren Concentration, auf die darin enthaltene Kupfermenge bezogen, der der Fehling'schen Lösung möglichst nahe kommt. Freilich ist das, wie ich später eingesehen habe, ganz gleichgültig, und nur aus Gewohnheit, und weil sich im Ganzen auch recht einfach damit rechnen lässt, habe ich gerade diese Flüssigkeiten beibehalten. — In der Regel wurde bei den verschiedenen Bestimmungen von 20 Ccm. Kupfervitriol-lösung ausgegangen, also von 1 Grm. krystallisirten Vitriol, welchem zur Ausscheidung des Oxydes 45 (genau 44,8) Ccm. Kalilösung entsprechen. — Die gleiche Menge Kalilösung neutralisirt 10 Ccm. der Weinsäurelösung = 0,6 Grm. Weinsäure, und diese letztere Menge, auf 1 Mol. Vitriol = 1 Grm. bezogen, repräsentirt 1 Weinsäure-Molekül. — Von der Zuckerlösung, um das gleich hier zu erwähnen, zeigten sich bei wiederholter Prüfung mit Fehling'schem Reagens 14,5 Ccm. nöthig, um das Kupferoxyd aus 1 Grm. Vitriol zu reduciren (berechnet 14,4 Ccm.)

¹⁾ Diese verdünnte Lösung diente zur Titrestellung, sowie zum Rücktitriren der Kalilösung.

²⁾ Die Zuckerlösung war nach Fehling's Methode genau bestimmt.

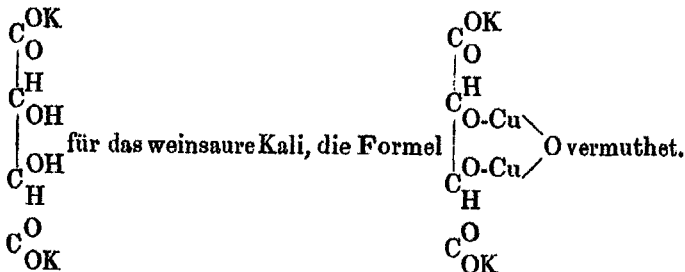
I.

Die erste der oben gestellten Fragen, wie viel Weinsäure nöthig sei, um 1 Molekül Kupferoxyd in alkalischer Flüssigkeit gelöst zu erhalten, lässt sich in dieser Form nicht gut experimentell direct entscheiden, da, wenn man das Kupferoxydhydrat einmal gefällt hat, die Lösung desselben durch Zusatz von Weinsäure erst nach und nach bei anhaltendem Schütteln erreicht und dabei der genaue Endpunkt für den Weinsäure-Zusatz nicht sicher und deutlich erkannt werden kann. Leichter wird die genannte Frage beantwortet, wenn man umgekehrt prüft, wie viel Kupfervitriol-Lösung der alkalischen Lösung eines Moleküls Weinsäure zugefügt werden kann, ohne dass eine bleibende Ausscheidung von Kupferoxydhydrat entsteht. — In einer oft wiederholten Reihe von Versuchen, die unter Anwendung der verschiedensten Ueberschüsse an Kalihydrat ausgeführt wurden, zeigte sich das constante Resultat, dass 2 Mol. Kupfervitriol von 1 Mol. Weinsäure, also 40 Ccm. der obigen Vitriol-Lösung von 10 Ccm. der Weinsäurelösung in alkalischer Lösung ohne jede Abscheidung von Kupferoxydhydrat aufgenommen werden, und dass die Menge des überschüssig zugegebenen Kalihydrats für dieses Verhältniss vollkommen gleichgültig ist.

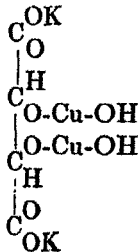
Nach Feststellung dieser Thatsache konnte dann auch durch den Versuch leicht bewiesen werden, dass das aus 1 Mol. Kupfervitriol durch überschüssiges Kali gefällte Kupferoxydhydrat von $\frac{1}{2}$ Mol. Weinsäure beim anhaltenden Schütteln wieder zur vollkommen klaren Lösung gebracht wird. Diese Thatsache hatte ich schon vor länger als zwei Jahren festgestellt, und gerade die Untersuchung der entstehenden Lösung in Angriff nehmen lassen, als ich durch persönliche Mittheilung meines Freundes Wislicenus erfuhr, dass er ebenfalls mit der näheren Untersuchung dieser Verbindung beschäftigt sei und bereits Analysen derselben ausgeführt habe. In Folge dessen habe ich dann die weitere Ver-

86 Claus: Ueber die Zersetzung des Traubenzuckers

folge meiner Untersuchungen in dieser Richtung aufgegeben, um die näheren Mittheilungen Wislicenus' abzuwarten. Bis jetzt ist mir darüber nur ein kurzer Auszug aus den Sitzungsberichten der Zürcher naturforschenden Gesellschaft (25. Oct. 1869) zu Handen gekommen, in welchem Wislicenus die Verbindung als einen zähen blauen Schleim beschreibt, der sich aus des concentrirten Lösung, blutkuchenartig zusammengezogen, abscheidet, und der nach seinen Analysen die Zusammensetzung: $C_2H_2(O\text{CuOH})_2 \cdot C_2O_2(O\text{Na})_2$ zeigt. Ich hatte ursprünglich, mit Zugrundelegung der Structurformel:



Doch bin ich jetzt geneigt, der Ansicht Wislicenus' beizustimmen, wenn ich auch die blutkuchenartige Ausscheidung des Salzes aus concentrirten Lösungen kein Mal beobachten konnte. Die nach meiner Schreibweise der Angabe Wislicenus' entsprechende Formel:



scheint manche der Zersetzungen, welche die obige Verbindung erleidet, in einfacher Weise zu erklären.

Die nach meiner obigen Angabe bereitete Lösung — 10 Ccm. Weinsäurelösung, 40 Ccm. Vitriollösung und

140—250 Ccm. Kalilösung — trübt sich bei längerem Stehen und scheidet geringe Mengen eines blauen, undeutlich krystallinischen Salzes ab. Bei Anwendung concentrirter Lösungen, die freilich stets hinter der Concentration von Wislicenus' Flüssigkeiten zurückblieben, erhielt ich stärkere Ausscheidungen, allein niemals in blutkuochenartiger Contraction und niemals derart, dass die restirende Flüssigkeit nicht noch intensiv blau gefärbt geblieben wäre. Demnach bleibt es immerhin noch zweifelhaft, ob ich die gleiche Verbindung, wie Wislicenus, unter Händen hatte.

Beim Kochen erleidet die oben beschriebene blaue Lösung schnell Zersetzung: sie färbt sich dabei zuerst grün, wird dann braun und schliesslich scheidet sich alles Kupferoxyd aus; die von diesem abfiltrirte, fast farblose Lösung nimmt jedoch in der Kälte wieder neue Mengen Kupferoxydhydrat mit lasurblauer Farbe auf.

Wie die unter II. zu beschreibenden Versuche ergeben, werden bei der Oxydation der 1 Grm. Kupfervitriol entsprechenden Zuckermenge nur sehr wenige Ccm. meiner Kalilösung zur Neutralisation der dabei entstehenden Säuren verbraucht, und wenn man demnach für die Bereitung der eben beschriebenen, auf 2 Mol. Vitriol 1 Mol. Weinsäure haltenden Lösung 5 Ccm. Weinsäure-, 20 Ccm. Vitriol- und 90 Ccm. Kalilösung (von welcher letzteren 45 Ccm. zur Zersetzung des Vitriols und 22,5 Ccm. zur Neutralisation der Weinsäure verbraucht werden, also noch 22,5 Ccm. zur Neutralisation der sich bildenden sauren Producte übrig bleiben) anwendet, so hat man eine Flüssigkeit, die, abgesehen vom Kaliüberschuss, fast genau den Anforderungen, welche 0,144 Grm. Zucker zu ihrer Zersetzung machen, entspricht, und die ganz präcis, wie die Fehling'sche Lösung¹⁾, 1 Grm. Kupfervitriol in 115

¹⁾ Fehling löst 40 Grm. Vitriol zu 1154 Ccm., also 1 Grm. zu 28,8 Ccm. und verdünnt zum fünffachen Volum, somit hat er 1 Grm. Kupfervitriol in 115,2 Ccm. seiner Reactionsflüssigkeit.

88 Claus: Ueber die Zersetzung des Traubenzuckers

Ccm. enthält; allein zur Ausführung der Zuckerbestimmung ist diese Lösung absolut nicht geeignet — denn erhitzt man sie zum Kochen und setzt ihr, nachdem sie grün geworden, die berechnete Menge Zucker (0,144 Grm.) zu, so ist auch nach länger fortgesetztem Kochen noch keine vollständige Reduction des Kupferoxyds erzielt, und ebenso enthält die gelbgefärbte Lösung meistens noch unveränderten Zucker, der durch Fehling'sche Lösung leicht nachgewiesen werden kann.

Hiernach liesse sich vielleicht vermuthen, dass ein grösserer Ueberschuss von Alkali dennoch die Anwendung dieser Mischung von 1 Mol. Weinsäure auf 2 Mol. Vitriol zur vollkommenen Oxydation der entsprechenden Zuckermenge tauglich machen könnte; allein auch in dieser Richtung angestellte Versuche beweisen klar, dass dem nicht so ist. Aber selbst wenn die letztere Vermuthung richtig wäre, so würde doch damit für die Benutzung der besagten Lösung zur quantitativen Zuckerprobe Nichts gewonnen sein, da in Folge der gleichzeitig mit der Ausfällung des theilweise gebildeten Oxyduls eintretenden Abscheidung des noch unveränderten Oxyds die blaue Farbe der Flüssigkeit schon vor Beendigung der Reduction verschwindet, und damit das zur Erkennung des Endes der Reaction dienende Merkmal genommen wird.

Wendet man doppelt so viel Weinsäure als in den eben beschriebenen Versuchen an, also 1 Mol. Weinsäure auf 1 Mol. Kupfervitriol — und das entspräche für die obigen Concentrationen 10 Ccm. der ersteren auf 20 Ccm. der letzteren — so erhält man eine Flüssigkeit, die sich nach Zusatz der entsprechenden Alkalimengen ganz vortrefflich zur quantitativen Zuckerbestimmung eignet. Auch mit sehr vielem überschüssigem Alkali lässt sich diese Lösung längere Zeit kochen, ohne ihre rein lasurblaue Farbe zu verlieren, oder überhaupt irgend wie eine Veränderung zu erleiden, wenn die Weinsäure rein ist.

Erst wenn durch fortgesetztes Eindampfen eine bestimmte Concentration erreicht ist, tritt an den trocknen werdenden Rändern des Kochgefässes, sowie beim Umrühren mit einem Glasstab an den von diesem berührten Stellen des Bodens eine Abscheidung von Kupferoxyd ein.

Ich habe mit dieser Lösung viele Versuche angestellt und deren Resultate mit denen der Fehling'schen Flüssigkeit verglichen. Das Ergebniss der Zuckerprobe war ebenso sicher zu erkennen und ebenso genau, als das der letzteren. Wenn demnach für die Ausführung der quantitativen Bestimmung des Zuckers diejenige Menge von Weinsäure, welche in der Kälte ein Mol. Kupferoxyd lösen kann, nicht genügend ist, so ist es doch andererseits, um sichere Erfolge der Fehling'schen Methode zu erzielen, auch nicht nöthig, einen so grossen Ueberschuss von Weinsäure anzuwenden, wie ihn der Entdecker empfohlen hat, ein Viertheil der von ihm benutzten Weinsäure-Menge genügt für diesen Zweck vollkommen.

Ob das Gleiche der Fall ist, wenn es sich darum handelt, eine bereits gemischte Flüssigkeit für längere Zeit aufzubewahren — darüber zu entscheiden, reichen meine jetzigen Erfahrungen noch nicht aus. Jedenfalls aber kann ich in der Benutzung einer solchen gemischten Titreflüssigkeit — namentlich den mit ihrer Aufbewahrung verknüpften Umständlichkeiten gegenüber — keinen besonderen Vortheil erkennen; denn so gut man von Fehling's Lösung 10 Ccm. abmisst und dieselben mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnt, ebenso gut kann man auch von den separaten Lösungen, von der einen 10 Ccm., von der andern 20 Ccm. abmessen. Nur hat man dann freilich im letzteren Fall noch die nöthige Menge Kalilauge, auf deren genau eingehaltene Quantität jedoch Nichts ankommt, hinzuzufügen.

90 Claus: Ueber die Zersetzung des Traubenzuckers

II.

Zur Bestimmung derjenigen Kalimenge, welche bei der Oxydation des Zuckers von den sich bildenden Säuren neutralisirt wird, erschien es zunächst als die einfachste Methode, für die Reaction einen Ueberschuss von Kali anzuwenden, und nach Beendigung derselben die nicht gebundene Base durch Rücktitriren zu bestimmen. — Wendet man von den obigen Titreflüssigkeiten auf 10 Ccm. Weinsäure- und 20 Ccm. Kupfervitriol-Lösung 135 Ccm. Kalilauge an, so hat man 45 Ccm. der letzteren als freies Hydrat in Lösung — und das entspricht, auf die durch den Kupfergehalt zu zersetzende Zuckermenge berechnet, 10 Mol. Kalihydrat für 1 Mol. Zucker, also in dieser Beziehung annähernd $\frac{1}{4}$ von dem Verhältniss der Fehling'schen Lösung.¹⁾

Die so bereitete Flüssigkeit wird zum Sieden erhitzt und dann unter fortwährendem Umrühren nach und nach mit der entsprechenden Zuckermenge (in unserm Fall 14,5 Ccm.) versetzt. Ist dies geschehen, so lässt man noch einmal stark aufkochen und erhält nun beim Abfiltriren des Kupferoxyduls, ein fast vollkommen farbloses, höchstens ganz schwach strohgelb gefärbtes Filtrat, wenn der Versuch in der richtigen Weise, und mit reinem Zucker ausgeführt war. Da ich die Farbenveränderung der Lakmustinktur für den Uebergang der sauren Reaction in die alkalische sicherer, als für den umgekehrten Fall, zu erkennen im Stande bin, so habe ich in der Regel so verfahren, dass zum Filtrat 100 Ccm. der auf $\frac{1}{10}$ verdünnten Weinsäurelösung (welche genau 44,8 Ccm. Kalilösung entsprechen) gegeben, mit Lakmus gefärbt und nun mit der Kalilauge bis zum Ver-

¹⁾ Fehling wendet auf 1 Mol. Kupfervitriol etwa 10 Mol. Alkali an: 2 von diesen sind zur Zersetzung des Vitrioles selbst nöthig, es bleiben also etwa 8 Mol. Natronhydrat frei. Nun kommt auf 5 Mol. Vitriol 1 Mol. Zucker zur Zersetzung, und auf letzteres bezogen sind demnach in der Fehling'schen Lösung etwa 40 Mol. freies Alkali enthalten.

schwanden der sauren Reaction titirt wurde: die hierzu nöthige Menge ergiebt direct dasjenige Kalihydrat, welches von den aus dem Zucker gebildeten sauren Producten gebunden wurde.

Die Resultate, die sich bei einer Reihe in dieser Art ausgeführter Versuche (und ich habe dieselben sehr oft wiederholt) herausstellten, zeigen unter einander relativ, nämlich auf die zwischen Zucker und Kali geltenden Beziehungen berechnet, sehr bedeutende Differenzen. Wenn ich jetzt auch nur diejenigen Bestimmungen, welche ich möglichst genau und sicher ausgeführt zu haben glaube, — namentlich in Bezug darauf, dass das vom Kupferoxydul abfließende Filtrat keine bedeutendere Färbung zeigte — hier anführen will, so ergaben dieselben Schwankungen von 3,8—6,0 Ccm. Kalilösung, welche bei der Zersetzung von 0,145 Grm. Zucker gebunden wurden. Dieses entspricht 38—60 Mgrm. Kalihydrat, oder auf 1 Mol. Zucker berechnet, 0,84—1,33 Mol. Kalihydrat.

Die hier gegebenen Zahlen 3,8 Ccm. und 6,0 Ccm. repräsentiren den niedrigsten und den höchsten Befund von einigen 40 Bestimmungen, die übrigens meistens zwischen 4 und 5 Ccm. liegende Zahlen ergaben; und ich glaube daher aus diesen Ergebnissen mit vollem Recht den Schluss ziehen zu dürfen, dass bei der Reduction von 1 Mol. Zucker durch Kupferoxyd etwa 1 Mol. Kali durch die gebildeten sauren Producte neutralisirt wird, denn diesem Verhältniss würde bei Anwendung unserer Zuckermenge von 0,145 Grm. gerade durch 4,5 Ccm. der Kalilösung entsprochen werden.

Lassen nun die eben ausgeführten Berechnungen die Differenzen in den erhaltenen Resultaten so gross erscheinen, dass man der ganzen Methode deshalb den Vorwurf der Ungenauigkeit und Mangelhaftigkeit zu machen geneigt sein könnte, so muss ich das allerdings bis zu einem gewissen Grad zugeben; allein ich habe noch keine bessere Methode aufzufinden vermocht. Betrachtet man übrigens die grösste Differenz, und diese beträgt 22 Mgrm.,

92 Claus: Ueber die Zersetzung des Traubenzuckers

nach ihrem absoluten Belang, so erscheint der Fehler nicht so erschreckend gross, und nicht grösser, als er sich wohl bei den meisten Titrationsmethoden in 40 Versuchen einmal herausstellen wird; denn er beträgt bei Anwendung von 1350 Mgrm. Kalihydrat 11 Mgrm., also 0,81 p.C. dieser Menge, und wenn man bedenkt, dass eine Abweichung um $\frac{1}{10}$ Ccm. beim Abmessen der Weinsäure- oder Kupfer-Lösung schon 0,45 Ccm. (resp. 0,22 Ccm.) Kalihydrat entspricht, was für die Berechnung auf den Zucker 10 p.C. (resp. 5 p.C.) der verbrauchten Kalimenge ausmacht, und dass vor der letzten Titration die Flüssigkeit filtrirt werden muss, so werden die von mir erhaltenen Abweichungen ihre sie entschuldigende Erklärung finden, und man wird danach einsehen, dass der eigentliche Grund dieser Ungenauigkeiten nicht in der von mir angewendeten Methode, um die Menge des verbrauchten Kalis aufzufinden, sondern in der Reaction der Zuckersersetzung selbst liegt, insofern dieselbe mit einer, im Verhältniss zu den übrigen Reagentien, sehr geringen Zuckermenge ausgeführt werden muss, welcher letzteren gegenüber nun der Uebelstand um so mehr ins Gewicht fällt, dass sich bei der Bestimmung der ihr entsprechenden kleinen Kalimenge gerade auf diese die meisten der kleinen, beim Abmessen etc. nicht zu vermeidenden Fehler summiren.

Besonders hervorgehoben zu werden verdient der Umstand, dass für diese Bestimmungen eine Lösung von absolut reinem Traubenzucker angewendet werden muss, während es für die Bestimmung der, dem Zucker entsprechenden, Kupfermengen vollkommen genügt, irgend eine Zuckerlösung von bekanntem Gehalt zu benutzen; denn für das Verhältniss von Kupferoxyd zum Zucker übt die Gegenwart von unkrystallisirbaren Zucker (sog. Levulose) sowie von Dextrin keinen störenden Einfluss aus; das freie Alkali dagegen wird von diesen Verunreinigungen in so bedeutender Menge zur Neutralisation ihrer, beim anhaltenden Kochen der Lösung entstehenden Zersetzungsproducte verbraucht, dass

dadurch natürlich die Ergebnisse der Kalibestimmungen vollständig unbrauchbar werden.

Ebenso ist es zur Erzielung genauer Resultate von Wichtigkeit, den Zucker erst der zum Sieden gebrachten Reactionsflüssigkeit zuzufügen, weil im entgegengesetzten Fall, wenn man die Lösungen sämmtlich in der Kälte zusammengiesst und dann erhitzt, wenigstens ein Theil des Zuckers, ehe er noch zu der erst in der Siedhitze schnell erfolgenden Umsetzung mit Kupferoxyd gelangen kann, der Wirkung des Kalihydrats anheim fällt, in Folge deren gleichfalls, wenn auch nicht so bedeutende Abweichungen in den Resultaten entstehen müssen.

Wird für die Zuckerzersetzung genau die aus obigen Versuchen abgeleitete Menge Kalihydrat — also 1 Mol. auf 1 Mol. Zucker — angewendet, so erfolgt die Beendigung der Reaction nicht in glatter Weise, vielmehr scheint dazu die Gegenwart eines bestimmten Ueberschusses von freiem Alkali nothwendig zu sein. Das ist eigentlich auch leicht verständlich, wenn man bedenkt, dass die ganze Reaction zwischen Zucker und Kupferoxyd nur durch den Einfluss von freiem Alkali hervorgerufen wird, und dass also bei Anwendung von gerade nur der bei der Zersetzung zur Neutralisation nöthigen Kalimenge ein Punkt eintreten muss, wo, ehe die Umsetzung beendet ist, die Alkalinität zu gering geworden ist, um die weitere Zersetzung der noch unveränderten Zuckermengen zu bewirken. Wie gross der Ueberschuss an Kalihydrat sein muss, damit die Reaction bis zum Schluss glatt verläuft — darüber habe ich die specielleren Versuche noch nicht ausgeführt; doch scheint das wesentlich von den Concentrationsverhältnissen der Reactionsflüssigkeiten abzuhängen. Jedenfalls ist, wie ja auch die oben mitgetheilten Versuche ergeben, ein so grosser Ueberschuss von Alkali, wie er in der Fehling'schen Lösung vorhanden ist — 40 Mol. Natronhydrat auf 1 Mol. Zucker — für die Zersetzung von reinem Traubenzucker nicht entfernt nöthig. Für die Untersuchung unreiner Zuckerlösungen, in denen Substanzen, die freies

94 Claus: Ueber die Zersetzung des Traubenzuckers

Alkali binden oder sich damit umsetzen, enthalten sein können, ist dagegen die Anwendung eines grösseren Ueberschusses nur anzurathen, zumal derselbe bei richtiger Ausführung der Zuckerprobe nicht den geringsten störenden Einfluss ausübt.

III.

Was den Einfluss anbetriift, welchen die Concentration der Probeflüssigkeit auf den sicheren Verlauf der Zuckerzersetzung ausübt, so ist derselbe für bestimmte Grenzen = 0 zu bezeichnen. Dass zunächst eine zu grosse Concentration leicht störend einwirken kann, ist a priori verständlich, insofern concentrirte Kalilauge schon in der Kälte die Zersetzung des Zuckers bewirkt und somit schon einen Theil des letzteren verändert haben wird, ehe die eigentliche Reaction eintritt. Natürlich wird dabei jedoch auch die Grösse des Kaliüberschusses im Verhältniss zum Volum der Probeflüssigkeit bedeutend in Betracht kommen. — Unter den oben angeführten, d. h. von mir angewendeten Verhältnissen — 10 Mol. Kalihydrat auf 1 Mol. Zucker — konnte ich mit der doppelten Concentration — so dass 1 Grm. Kupfervitriol in 80—90 Cem. der gemischten Lösung enthalten war — noch vollständig scharfe Resultate erzielen.

Der grösseren Verdünnung der Probeflüssigkeit andererseits scheint eine Grenze nur dadurch gesetzt zu werden, dass man bei all zu grosser Verdünnung wegen der weniger intensiven Färbung der Lösung das Ende der Umsetzung nicht mehr sicher zu erkennen vermag. — Für meine obigen Lösungen habe ich die 10-, 20- und 30-fache Verdünnung angewendet und nach dem Kochen mit der entsprechenden Zuckermenge die Reaction stets vollständig beendet, d. h. allen Zucker zersetzt und alles Kupfer als Oxydul ausgeschieden, gefunden. — Haben diese letzteren Beobachtungen nun, wie gesagt, für die praktische Benutzung der Zuckerprobe selbst auch keinen Werth — wird man dazu am besten eben

immer eine, der von Fehling angegebenen, nahe stehende Concentration anwenden —; so scheinen sie mir doch von Wichtigkeit mit Bezug auf die Bestimmung derjenigen Kalimenge zu sein, welche bei der Zersetzung des Zuckers durch die entstehenden sauren Producte neutralisirt wird; denn die von mir dazu angewendete Methode wird an Genauigkeit bedeutend gewinnen müssen, wenn man sie mit den 10- oder 20-fach verdünnten Lösungen ausführt. Derartige Versuche habe ich so eben in Angriff nehmen lassen.

Nach meinen im Vorstehenden mitgetheilten Untersuchungen muss es wohl als fast gewiss erscheinen, dass die Producte der Fehling'schen Zuckerreaction die nämlichen sind, wie die, welche, ohne Anwendung von Weinsäure und in niedererer Temperatur aus dem Zucker durch Kupferoxyd in alkalischer Lösung gebildet werden, allein bei der Wichtigkeit, welche die Thatsache, dass die beschriebene, ziemlich complicirte Zersetzung des Traubenzuckers durch Kupferoxyd unter verschiedenen Umständen ganz constant eintritt, unzweifelhaft haben muss, namentlich auch für die Beurtheilung der Constitution dieses so vielfach studirten Körpers — wäre es sehr wünschenswerth, die Producte der Fehling'schen Reaction factisch zu isoliren und genau zu constatiren.

Es bietet das allerdings einige Schwierigkeiten, die zunächst einmal durch die, den übrigen Bestandtheilen der Lösung gegenüber, verhältnissmässig sehr geringe Menge Zucker, die man auf einmal verarbeiten kann, bedingt sind, dann aber auch durch die gleichzeitige Gegenwart der Weinsäure hervorgerufen werden, da diese Säure von den aus dem Zucker entstehenden organischen Säuren nur unter grossem Verlust an den letztern getrennt werden kann; dennoch hoffe ich, bald mit in dieser Beziehung angestellten, ausgedehnteren Versuchen zu Ende zu kommen. Den gummiartigen Körper

96 Claus: Ueber die Zersetzung d. Traubenzuckers etc.

habe ich wenigstens bereits mit Sicherheit als Product der Fehling'schen Probe nachweisen und isoliren können.

Schliesslich möchte ich hier noch einer Versuchsreihe erwähnen, die ich neuerdings auszuführen begonnen habe, und von deren Ergebnissen ich mir einen wichtigen Beitrag zur Kenntniss des Traubenzuckers verspreche. Diese Versuche beziehen sich auf die genaue Bestimmung derjenigen Mengen Kupferoxyd, welche ein Molekül Zucker zu der bekannten lasurblauen Flüssigkeit zu lösen vermag.

Einerseits wird sich auf diesem Wege ein neuer Anhaltspunkt für die jüngst wieder mehrfach discutirte Constitution des Traubenzuckers, speziell für die Bestimmung seiner Atomigkeit, erlangen lassen, und andererseits wird es interessant sein, die unter diesen Umständen, unter denen die Kupferoxydul-Ausscheidung schon bei gewöhnlicher Temperatur meistens ziemlich schnell erfolgt, auftretenden Zersetzungsproducte mit den obigen Beobachtungen zu vergleichen. Soweit meine noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen reichen, vermag ein Mol. Zucker nicht weniger als 3 Mol. Kupferoxyd zu lösen — aber für die Aufnahme eines jeden Mol. des letzteren ist die Gegenwart einer ganz bestimmten Menge freien Alkalis nothwendig, eine Beobachtung, die so eigenthümlich ist, dass sie ein eingehenderes Studium geboten erscheinen lassen muss. Weitere theoretische Schlussfolgerungen über die Constitution des Zuckers, wie sie sich aus den hier angeführten Thatsachen ergeben, behalte ich mir für die ausführliche Mittheilung über diese neueren Untersuchungen vor.

Freiburg i. B., Juli 1871.

Verhalten der schwefligen Säure zu Phosphaten und ähnlichen Verbindungen;

VON

Dr. B. Wilhelm Gerland.

Schweflige Säure in wässriger Lösung wirkt auf verschiedene Phosphate verschieden ein; während einige einfach gelöst und nach Entfernung des Lösungsmittels wieder mit ihrer ursprünglichen Zusammensetzung abgeschieden werden, werden andere vollständig zersetzt, der Art, dass das Sulfit gebildet und Phosphorsäure in Lösung gebracht wird; einer dritten Klasse entzieht die schweflige Säure einen Theil der Base, so dass aus den basischen Verbindungen neutrale oder saure entstehen; und endlich ist in dieser Untersuchung von einem, dem Tricalciumphosphat, entschieden nachgewiesen, dass es sich direct mit schwefliger Säure zu einer festen wohl charakterisirten Verbindung vereinigt.

Tricalciumphosphat und schweflige Säure.

Dieses Phosphat löst sich sehr leicht in mit schwefliger Säure gesättigtem Wasser. Bei Anwendung künstlich dargestellten, nicht geblühten Phosphats und Einleiten von Schwefligsäuregas in das Wasser, in welchem jenes suspendirt ist, konnte bei vorsichtigem Abkühlen eine Lösung erhalten werden von 1,300 spec. Gew. bei 9° C. Dieselbe enthielt:

No. 1.	In 1000 Cc.	Schwefeldioxyd	218,38 Grm.
		Schwefeltrioxyd	0,70 „
		Kalk	101,79 „
		Phosphorpenoxyd	82,89 „
			<hr/>
			403,76 „

In dieser Lösung kommen auf $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ nahezu 6 SO_2 wie der Vergleich mit folgender berechneten Tabelle zeigt:

98 Gerland: Verhalten der schwefligen Säure zu

6 SO ₂	384	224,12
P ₂ O ₅	142	82,89
3 CaO	168	99,07
	<hr/>	
	694	406,08.

Auch Knochenasche wird rasch gelöst, wenn dieselbe mit Wasser gemischt ist und ein Strom Schwefeldioxyd hindurch geleitet wird. Eine Lösung, erhalten bei Anwendung eines Ueberschusses von Knochenasche und Einleiten des Gases, so lange noch Absorption stattfand, zeigte bei einem spec. Gewicht von 1,1708 folgende Zusammensetzung:

No. 2. Für 1000 Cc.	Schwefeldioxyd	141,82 Grm.
	Schwefeltrioxyd	Spur
	Phosphorpenoxyd	47,42 "
	Magnesia	2,79 "
	Kalk	59,69 "
		<hr/>
		251,72 "

Die Formel $Ca_3P_2O_8 + 6SO_2$ verlangt für 47,42 Phosphorpenoxyd:

	Schwefeldioxyd	127,50 Grm.
	Phosphorpenoxyd	47,42 "
	Kalk	55,78 "
		<hr/>
		230,70 Grm.
Die Analyse gibt Ueberschuss von Kalk		3,91 "
" " " " " Magnesia		2,79 "
Diese beiden nehmen auf Schwefeldioxyd		8,73 "
Bleibt Ueberschuss von Schwefeldioxyd		5,58 "
		<hr/>
		251,71 "

Eine andere auf gleiche Weise bereitete Lösung von Knochenasche hatte bei einem spec. Gewicht = 1,1881 bei 14° die Zusammensetzung:

No. 3 Für 1000 Cc.			
Schwefeldioxyd	159,446 Grm.	8,823 Moleküle	SO ₂
Phosphorpenoxyd	40,093 "	1 "	P ₂ O ₅
Kalk	51,374 "	3,268 "	CaO
Magnesia	2,896 "	0,256 "	MgO.
	<hr/>		
	253,809 "		

Dieselbe Lösung enthielt nach zweitägigem Stehen in einer Kohlensäure-Atmosphäre:

No. 4. In 1000 Cc.

Schwefeldioxyd	130,582 Grm.	7,154 Moleküle	SO ₂
Phosphorpentoxyd	40,501 „	1 „	P ₂ O ₅
Kalk	47,583 „	2,980 „	CaO
Magnesia	2,782 „	0,243 „	MgO.
	<hr/>		
	221,448 „		

Die schweflige Säure hat in beiden Fällen Phosphorsäure und Kalk in nahezu demselben Verhältniss gelöst, in welchem sie sich in der Knochenasche finden; dagegen ist Magnesia in bedeutend grösserer Menge übergegangen. Die Untersuchung der ungelöst gebliebenen Knochenasche ergibt ebenfalls nur eine unwesentliche Aenderung der Zusammensetzung, namentlich das Verschwinden aller Magnesia, obgleich das Zerfallen der weicheren Stücke zu feinem Schlamm eine tiefer gehende Zersetzung vermuthen liess. Auffallend ist auch die Abwesenheit von grösseren Mengen schwefliger Säure oder Schwefelsäure und das Vorhandensein von Kohlensäure.

Für folgende Analyse wurde der zu Schlamm zerfallene Theil des Knochenaschen-Rückstandes nach zweistündiger Digestion mit der schwefligen Säurelösung verwandt. Derselbe war nach dem Waschen im Dampfbad getrocknet.

No. 5. Unlöslich in Salzsäure (Sand etc.)	5,42		
Schwefeldioxyd	Spur		
Schwefeltrioxyd	0,29	0,014 Mol.	SO ₃
Phosphorpentoxyd	38,59	1 „	P ₂ O ₅
Kohlendioxyd	0,90	0,075 „	CO ₂
Kalk	48,25	3,172 „	CaO
Magnesia	Spur		
Differenz (Wasser, Verlust)	6,55		
	<hr/>		
	100,00.		

Die Menge von Kalkphosphat, welche schweflige Säure zu lösen im Stande ist, vermehrt sich mit der Verdünnung. Während für jene concentrirten Lösungen auf Ca₃P₂O₈ wenigstens 6 SO₂ kommen, vermindert sich letztere in verdünnteren auf 5 SO₂ und sogar auf 4 SO₂, wie aus nachfolgender Zusammenstellung der Resultate von Analysen von Lösungen hervorgeht, welche durch Digestion

100 Gerland: Verhalten der schwefligen Säure zu
von Knochen mit wässriger schwefliger Säure darge-
stellt sind.

No. 6.				No. 7.			
1000 Cc. enthalten: spec. Gew. 1,0650 bei 16°				spec. Gew. 1,0600 bei 17°			
	Grm.	Mol.		Grm.	Mol.		
Schwefeltrioxyd	1,664	5,45	SO ₂	1,748	5,88	SO ₂	
Schwefeldioxyd	36,019			36,848			
Phosphorpenoxyd	15,287	1,00	S ₂ O ₅	14,508	1,00	S ₂ O ₅	
Magnesia	0,582	0,13	MgO	0,460	0,11	MgO	
Kalk	20,787	3,46	CaO	19,233	3,37	CaO	
	<u>74,339.</u>			<u>72,796.</u>			

No. 8.				No. 9.			
1000 Cc. enthalten: spec. Gew. 1,0680 bei 18°				spec. Gew. 1,0611 bei 10°			
	Grm.	Mol.		Grm.	Mol.		
Schwefeltrioxyd	2,058	0,02	SO ₂	1,320	0,10	SO ₂	
Schwefeldioxyd	35,597	5,18	SO ₂	33,536	4,95	SO ₂	
Phosphorpenoxyd	15,925	1,00	P ₂ O ₅	15,030	1,00	P ₂ O ₅	
Magnesia	Spur						
Kalk	20,496	3,26	CaO	18,589	3,13	CaO	
	<u>74,076.</u>			<u>68,475.</u>			

No. 10.			
1000 Cc. enthalten: spec. Gew. 1,0612 bei 8°			
	Grm.	Mol.	
Schwefeltrioxyd	1,185	0,14	SO ₂
Schwefeldioxyd	32,550	5,00	SO ₂
Phosphorpenoxyd	14,451	1,00	P ₂ O ₅
Kalk	19,350	3,39	CaO
	<u>67,536</u>		

Diese Lösungen besitzen den Geruch und Geschmack der schwefligen Säure, aber in bemerkbar geringerem Grade, als die Lösung des Gases in Wasser. Der Luft ausgesetzt bilden sich an ihrer Oberfläche schöne, glänzende, grosse Krystalle. In verschlossenen Gefässen können die verdünntern beliebig lange aufbewahrt werden ohne Veränderung zu erleiden; die stärkeren verhalten sich ebenso bei niederer Temperatur, bilden aber, sobald dieselbe 18° überschreitet, einen gelblichen Niederschlag, der sich während mehrerer Tage vermehrt. Die folgenden Versuche erklären diese Umsetzung.

Nicht getrocknetes, künstliches Calciumphosphat wurde mit Schwefeldioxyd behandelt, welches, obwohl im raschen Strome zugeführt, vollständig absorbiert wurde und Lösung

Phosphaten und ähnlichen Verbindungen. 101

bewirkte. Die Temperatur war trotz Kühlung von 18 bis 22° gestiegen. Die Lösung war anfangs trübe, klärte sich aber in zwei Stunden und enthielt alsdann:

No. 11. In 1000 Cc. spec. Gew. 1,2257 bei 18°

Schwefeldioxyd	145,180 Grm.	4,32 Mol.	SO ₂
Phosphorpentoxyd	74,984 „	1,00 „	P ₂ O ₅
Kalk	79,318 „	2,89 „	CaO

Eine andere auf gleiche Weise bereitete Lösung enthielt:

No. 12. spec. Gew. 1,2462 bei 19°

Schwefeldioxyd	148,848 Grm.	4,15 Mol.	SO ₂
Phosphorpentoxyd	79,900 „	1,00 „	P ₂ O ₅
Kalk	92,707 „	2,83 „	CaO.

Beim Kochen bildete sich in derselben ein Niederschlag und nach 20 Stunden ergab die Analyse der Lösung:

No. 18. In 1000 Cc. Schwefeldioxyd 111,84 Grm. 3,31 Mol. SO₂

Phosphorpentoxyd	74,83 „	1,00 „	P ₂ O ₅
Kalk	70,87 „	2,40 „	CaO.

Der Niederschlag vermehrte sich während der zwei folgenden Tage, und die Lösung enthielt alsdann:

Nr. 14. In 1000 Cc. Schwefeldioxyd 103,26 Grm. 3,27 Mol. SO₂

Phosphorpentoxyd	70,40 „	1,00 „	P ₂ O ₅
Kalk	61,29 „	2,21 „	CaO.

Eine Lösung auf gleiche Weise bereitet bei 19,5° hatte nach 4 Stunden das spec. Gew. 1,1885 und enthielt:

No. 15. In 1000 Cc. Schwefeldioxyd 80,322 Grm. 4,20 Mol. SO₂

Phosphorpentoxyd	42,661 „	1,00 „	P ₂ O ₅
Kalk	46,961 „	2,81 „	CaO.

Von demselben Calciumphosphat wurde mit weniger Wasser eine Lösung dargestellt, wobei die Temperatur auf 22° stieg, für welche das spec. Gewicht 1,2534 und folgende Zusammensetzung gefunden wurde:

No. 16. Für 1000 Cc. Schwefeldioxyd 118,66 Grm. 2,02 Mol. SO₂

Phosphorpentoxyd	131,22 „	1,00 „	P ₂ O ₅
Kalk	81,66 „	1,54 „	CaO.

Die Niederschläge, welche sich in obigen Lösungen bildeten, haben eine gelbliche Farbe; sie bestehen aus Calciumsulfit und Dicalciumwasserstoffphosphat. Die fol-

102 Gerland: Verhalten der schwefligen Säure zu
genden Tabellen, No. 17 und No. 18, geben die Analysen
unbestimmter Mengen der Absätze, erstere der Lösung
No. 16, und letztere der vereinigten Niederschläge der
Lösungen No. 13 und 14.

	No. 17.		No. 18.	
Schwefeldioxyd	0,7314 Grm.	2,69 Mol. SO ₂	1,8278 Grm.	3,77 Mol. SO ₂
Phosphorpenoxyd	0,6016 „	1,00 „ P ₂ O ₅	1,0809 „	1,00 „ P ₂ O ₅
Kalk	1,1306 „	4,76 „ CaO	2,4175 „	5,70 „ CaO.

Calciumsulfid ist in diesen Niederschlägen vorwal-
tend; die Menge der Phosphorsäure im Verhältniss zum
Kalk muss deshalb in den Lösungen, welche dieser Zer-
setzung unterliegen, zunehmen, wie auch deren Analysen
No. 11–16 nachweisen.

Die Lösungen des Calciumphosphats in Wasser und
schwefliger Säure, selbst die verdünnten, bilden obgleich
sehr langsam einen Niederschlag, wenn ein Strom eines
indifferenten Gases hindurch geleitet wird. Die Lösung
No. 1. S. 97 wurde mit Wasser verdünnt, 2 Tage mit
Wasserstoff behandelt, wenn sich eine zur Analyse hin-
reichende Menge des Niederschlags gebildet hatte. Fol-
gende Tabellen sind die Ergebnisse der Analysen der ver-
änderten Lösung (No. 19) und des Niederschlags (No. 20):

	No. 19. für 1000 Cc.		No. 20. unbestimmte Menge	
Schwefeldioxyd	47,616 Grm.	4,34 Mol. SO ₂	0,05008 Grm.	0,55 Mol. SO ₂
Phosphorpenoxyd	24,324 „	1,00 „ P ₂ O ₅	0,19865 „	1,00 „ P ₂ O ₅
Kalk	31,861 „	3,32 „ CaO	0,19521 „	2,49 „ CaO.

Vorige Lösung wurde mit mehr Wasser verdünnt und
das Gas für weitere 2 Tage durchströmen lassen, wonach
die Zusammensetzung wie folgt gefunden wurde:

No. 21. In 1000 Cc.	Schwefeldioxyd	10,582 Grm.	4,66 Mol.	SO ₂
	Phosphorpenoxyd	5,034 „	1,00 „	P ₂ O ₅
	Kalk	7,089 „	3,57 „	CaO.

Der Gasstrom wurde für längere Zeit durch die Lö-
sung No. 1 S. 97 ohne Verdünnung geleitet, während die-
selbe kalt gehalten wurde. In 1000 Cc. der so behandelten
Lösung wurden gefunden:

Phosphaten und ähnlichen Verbindungen. 103

No. 22.	Schwefeldioxyd	101,725 Grm.	3,18 Mol.	SO ₂
	Phosphorpentoxyd	70,879	1,00	P ₂ O ₅
	Kalk	66,849	2,37	CaO

Der von letzter Lösung getrennte Niederschlag enthielt nach dem Trocknen unter der Luftpumpe:

No. 23.	Schwefeldioxyd	30,76 Grm.	} 3,80 Mol.	
	Schwefeltrioxyd	5,12		
	Phosphorpentoxyd	18,17	1,00	P ₂ O ₅
	Kalk	39,09	5,45	CaO
	Wasser (Differenz)	6,86	2,98	H ₂ O
		100,00.		

Beide Niederschläge sind demnach Mischungen von Sulfid^d und neutralem Phosphat; aber während der Niederschlag aus der verdünnten Lösung letzteres in vorwaltender Menge enthält, ist das Verhältniss umgekehrt in dem aus der concentrirten Lösung erhaltenen Absatz. Die in beiden Fällen stattfindende Zersetzung ist wesentlich dieselbe, trotzdem das Verhältniss der Phosphorsäure zum Kalk in den veränderten Lösungen je nach ihrer Concentration zu- oder abgenommen hat. Die in der concentrirten Lösung durch den Gasstrom verursachte Umsetzung ist dieselbe wie die vorher beschriebene bei Temperaturen über 18° langsam vor sich gehende.

Alkohol erzeugt in der Lösung des Calciumphosphats in schwefliger Säure einen weissen voluminösen, krystallinischen Niederschlag. No. 24 giebt die Resultate der Analyse des Niederschlages, erhalten durch Vermischen der schwefligen Säurelösung mit dem 9fachen Volumen Alkohols, Abfiltriren, Waschen mit Alkohol und Trocknen im Vacuum; und No. 25 die der hierbei entstandenen alkoholischen Lösung.

	No. 24.		No. 25. 1000 Cc. enthalten	
Schwefeldioxyd	2,57	12,909	Grm. 29,57	Mol. SO ₂
Schwefeltrioxyd	0,35			
Phosphorpentoxyd	41,65	0,9738	1,00	P ₂ O ₅
Kalk	34,86	1,7896	4,67	CaO
Wasser (Differenz)	20,57			

100,00

104 Gerland: Verhalten der schwefligen Säure zu

Der Alkoholniederschlag ist zu Folge der Analyse (No. 24) Dicalciumphosphat vermisch mit wenig Sulfit. Ersteres wurde auch rein erhalten, als der Alkoholniederschlag bei möglichstem Luftabschluss mit Alkohol vollständig ausgewaschen und sofort in eine grosse Menge ausgekochten und wieder erkalteten Wassers geworfen war. So gereinigt enthielt derselbe nach dem Trocknen im Dampfbad:

No. 26.	Phosphorpentoxyd	49,49
	Kalk	39,23
	Wasser (Differenz)	11,28
		<hr/>
		100,00.

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel: $\text{Ca}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$, welche erfordert:

Phosphorpentoxyd	142	48,96
Calciumoxyd	112	38,63
Wasser	36	12,43
	<hr/>	
	290	100,00.

Die Lösung des Calciumphosphats in schwefliger Säure bildet im luftverdünnten Raume prachtvolle, klare und ziemlich grosse Krystalle, die anscheinend dem hexagonalen Systeme angehören und Prisma und Pyramide deutlich entwickelt zeigen. Dagegen lassen die hier folgenden Analysen solcher Krystalle verschiedenen Ursprungs nur auf eine Mischung in veränderlichen Mengen von Dicalciumphosphat, Calciumsulfit und aus letzterem gebildeten Calciumsulfat mit Krystallwasser als deren Zusammensetzung schliessen, und die Erklärung, wie diese Substanzen zusammen krystallisiren können, bleibt offen.

Analysen von unter der Luftpumpe gebildeten Krystallen

	No. 27. Von d. Lösung No. 1.		No. 28. Von Lösung No. 7.	
Schwefeldioxyd	21,50	4,42 Mol. SO_2	21,66	} 9,52 Mol. SO_2
Schwefeltrioxyd	5,61	0,92 „ SO_3	7,23	
Phosphorpentoxyd	10,79	1,00 „ P_2O_5	6,39	1,00 „ P_2O_5
Kalk	31,72	7,45 „ CaO	29,12	11,55 „ CaO
Wasser (Differenz)	30,38	22,22 „ H_2O	36,28	44,79 „ H_2O
	<hr/>		<hr/>	
	100,00		100,68	

Phosphaten und ähnlichen Verbindungen. 105

No. 29. Von Lösung No. 16.

Schwefeldioxyd	1,15	0,0359	Mol. SO ₂
Schwefeltrioxyd	Spur		
Phosphorpentoxyd	40,50	0,5704	„ P ₂ O ₅
Kalk	31,70	1,1322	„ CaO
Wasser (Differenz)	26,25	2,9168	„ H ₂ O
Eisenoxyd	0,71	0,0088	„ Fe ₂ O ₃
	100,31		

Die Krystalle, deren Analyse unter No. 29 gegeben ist, hatten sich aus einer Lösung gebildet, die viel saures Phosphat enthielt. Die gefundene Zusammensetzung kommt der Formel $\text{Ca}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8 + 4\text{H}_2\text{O}$ nahe. Letztere erfordert:

Phosphorpentoxyd	142	41,28
Kalk	112	32,55
Wasser	90	26,17
	344	100,00.

Analysen der Mutterlaugen der vorigen Krystalle:

No. 30 von No. 27 abgossen. No. 31. v. d. Krystallen N. 29.

1000 Cc. enthalten:

Schwefeltrioxyd	1,164	Grm. 0,05	Mol. SO ₂	Spur
Schwefeldioxyd	22,158	„ 1,30	„ SO ₂	43,881
Phosphorpentoxyd	40,367	„ 0,05	„ P ₂ O ₅	110,262
Kalk	16,965	„ 1,06	„ CaO	55,311
				„ 1,00
				„ 1,28
				„ CaO.

Die Verminderung des atmosphärischen Druckes hat demnach auf die Lösungen ebenso gewirkt wie eine Temperaturerhöhung über 18° auf concentrirte Lösungen, die Abscheidung des Kalkes als Calciumsulfit ist sogar so weit gegangen, dass, wie in No. 30, nicht mehr Kalk verblieben ist als nöthig, um mit der vorhandenen Phosphorsäure Monocalciumphosphat zu bilden.

Eine Zersetzung in demselben Sinne findet auch statt und zwar rasch durch Kochen der Lösungen im luftverdünnten Raum. No. 32 giebt die Analyse des Niederschlages, erhalten durch Kochen der Lösung No. 7 (S. 100) unter 80 Mm. Druck bei ca. 75°; No. 33 derselbe von Lösung No. 6 unter 59 Mm. Druck.

106 Gerland: Verhalten der schwefligen Säure zu

	No. 32.		No. 33.	
Schwefeltrioxyd	2,88	0,15 Mol. SO ₃	3,76	0,18 Mol. SO ₃
Schwefeldioxyd	11,67	0,75 „ SO ₂	1,91	0,12 „ SO ₂
Phosphorpentoxyd	32,94	1,00 „ P ₂ O ₅	35,70	1,00 „ P ₂ O ₅
Kalk	38,50	2,93 „ CaO	33,82	2,36 „ CaO
Wasser (Differenz)	14,01	3,37 „ H ₂ O	24,81	5,47 „ H ₂ O
	100,00		100,00	

Die von No. 32 getrennte Mutterlauge ergab folgende Zusammensetzung:

1000 Cc. enthalten:	No. 34.	
Schwefeltrioxyd	0,912 Grm.	0,68 Mol. SO ₃
Schwefeldioxyd	14,208 „	13,29 „ SO ₂
Phosphorpentoxyd	2,371 „	1,00 „ P ₂ O ₅
Kalk	7,070 „	7,56 „ CaO.

Die stattgehabte Zersetzung ist also der vorigen ganz analog und der gebildete Niederschlag ist wieder ein Gemenge von Dicalciumphosphat und Calciumsulfid.

Die Lösungen des Calciumphosphats in schwefliger Säure unterliegen auch einer theilweisen Zersetzung durch Zusammenstehen mit Tricalciumphosphat, Dicalciumwasserstoffphosphat und Tricalciumphosphatsulfid (eine Verbindung, welche unten besprochen werden wird) in derselben Weise, wie concentrirte Lösungen über 18°. Es scheidet sich ein Theil des Kalkes als Calciumsulfid aus, wodurch das spec. Gewicht der Lösung vermindert wird.

Die Lösung No. 15 Seite 101 wurde mit Calciumphosphat versetzt; nach zweitägiger Berührung enthielt die Lösung:

No. 35. in 1000 Cc.	Schwefeldioxyd	33,939 Grm.	3,33 Mol. SO ₂
	Phosphorpentoxyd	22,230 „	1,00 „ P ₂ O ₅
	Kalk	23,625 „	2,69 „ CaO.

Die Lösung hat also für 1 Mol. P₂O₅ — 0,12 Mol. CaO und 0,82 Mol. SO₂ verloren; beide müssen sich mit dem Calciumphosphat gemischt finden. No. 36 ist die Analyse des Rückstandes; die Vermehrung des CaO ist sehr gering, was durch das Auflösen des grössten Theils des niedergeschlagenen Calciumsulfids durch Waschwasser erklärt wird.

Phosphaten und ähnlichen Verbindungen. 107

No. 36. Unbestimmte Menge des Rückstandes von vor. Nummer:

Schwefeldioxyd	0,07725 Grm.	1,12 Mol.	SO ₂
Phosphorpenoxyd	0,15261	1,00	P ₂ O ₅
Kalk	0,18113	3,01	CaO.

Dieselbe Phosphatlösung No. 15 mit Dicalciumphosphat digerirt, wurde ebenfalls verändert. No. 37 giebt die Resultate der Analyse derselben nach erfolgter Einwirkung, und No. 38 der Analyse des Rückstandes, wobei wie oben zu bemerken, dass die hinzugetretene Menge von Calciumsulfit durch die Waschwasser wieder vermindert ist.

No. 37. in 1000 Cc.		No. 38.	
Schwefeldioxyd	02,546 Gm.	3,83 Mol.	SO ₂ Spur
Schwefeltrioxyd			Spur
Phosphorpenoxyd	86,208	1,00	P ₂ O ₅ 0,17506Gm. 1,00 Mol. P ₂ O ₅
Kalk	39,373	2,75	CaO. 0,14437 „ 2,08 „ CaO.

Auch schwache Lösungen erleiden eine solche theilweise Zersetzung. So wurde das spec. Gewicht der Lösung No. 7 S. 106 durch Vermischen mit Tricalciumphosphatsulfit von 1,0600 auf 1,0475 reducirt, während der Niederschlag bemerkbare Mengen Calciumsulfit aufgenommen hatte, wie dessen Analyse No. 39 nachweist.

No. 39. Schwefeldioxyd	15,11	1,23 Mol.	SO ₂
Schwefeltrioxyd	2,74	0,18	SO ₃ (Niederschlag
Phosphorpenoxyd	27,21	1,00	P ₂ O ₅ üb. Schwefel-
Kalk	37,71	3,51	CaO säuregetrockn.)
Wasser (Unterschied)	17,23	4,99	H ₂ O
	<u>100,00</u>		

Ammoniak erzeugt in den Lösungen von Calciumphosphat in schwefliger Säure Niederschläge, welche nach folgenden Analysen Mischungen von Tri- und Dicalciumphosphat mit Sulfit sind.

No. 40. Lösung No. 1, S. 97. mit Ueberschuss von Ammoniak versetzt. Ueber Schwefelsäure getrocknet:

Schwefeldioxyd	20,48	} 2,645 Mol. SO ₂	
Schwefeltrioxyd	3,59		
Phosphorpenoxyd	19,50	1,000	„ P ₂ O ₅
Calciumoxyd	39,29	5,081	„ CaO
Wasser (Unterschied)	17,14	6,900	„ H ₂ O
	<u>100,00</u>		

108 Gerland: Verhalten der schwefligen Säure zu

No. 41. Lösung No. 16, S. 101, mit Ueberschuss von Ammoniak gefällt.

Ungewogene Menge:

Schwefeldioxyd	0,05917 Grm.	0,135 Mol.	SO ₂
Phosphorpentoxyd	0,9832	„ 1,000	„ P ₂ O ₅
Calciumoxyd	1,1060	„ 2,868	„ CaO.

No. 42. Dieselbe Lösung mit unzureichendem Ammoniak.

Ungewogene Menge:

Schwefeldioxyd	0,12128 Grm.	0,680 Mol.	SO ₂
Phosphorpentoxyd	0,39734	„ 1,000	„ P ₂ O ₅
Calciumoxyd	0,50266	„ 3,225	„ CaO.

Mehrere Salzlösungen erzeugen Niederschläge in der schwefligen Säurelösung des Calciumphosphats. Die mit Barium-, Blei- und Kupfersalzen erhaltenen ergaben sich bei der Untersuchung als Gemische von Phosphat mit Sulfit.

Eisenchlorid giebt sofort den gelben Niederschlag von Eisenphosphat; wird jenes mit Vorsicht zugesetzt, so kann der Lösung sämtliche Phosphorsäure entzogen werden, ohne dass Eisenoxyd in Lösung tritt. Der Niederschlag ist frei von Kalk und schwefliger Säure, und enthält nach dem Trocknen über Schwefelsäure:

No. 43.

entspr. d. Formel $Fe_2P_2O_8 + 5 H_2O$,
welche verlangt:

Eisenoxyd	41,88	40,82
Phosphorpentoxyd	35,99	36,22
Wasser	23,08	22,96
	<u>100,95.</u>	<u>100,00.</u>

In den Lehrbüchern ist das Phosphat $Fe_2P_2O_8 + 4 H_2O$ beschrieben.

Tricalciumphosphatsulfit. $Ca_3P_2O_8, SO_2 + 2 H_2O$. Die Lösung des Tricalciumphosphats in schwefliger Säure erleidet die interessanteste Umwandlung, wenn sie rasch zum Kochen erhitzt und zum Austreiben der schwefligen Säure im Kochen erhalten wird. Es bildet sich ein schwerer, weisser, krystallinischer Niederschlag, dessen

Phosphaten und ähnlichen Verbindungen. 109

Eigenschaften und Zusammensetzung aus folgenden Versuchen erhellt.

Die Lösung No. 1, S. 97 wurde gekocht, bis sich eine kleine Menge Niederschlag abgeschieden hatte. Derselbe wurde gewaschen und gepresst, und in diesem Zustande zu den folgenden Bestimmungen verwandt. (Für No. 44 wurde die SO_2 mit Mohr's Jodlösung, für No. 45 nach Behandlung mit Chlor als BaSO_4 bestimmt.)

No. 44. Schwefeldioxyd	0,05559 Grm.	1,000 Mol.	SO_2
Kalk	0,14618 „	3,001 „	CaO .

No. 45. Schwefeldioxyd	0,08929 Grm.	1,018 Mol.	SO_2
Phosphorpentoxyd	0,18155 „	1,000 „	P_2O_5
Kalk	0,21309 „	2,977 „	CaO .

Für die Lösungen wurden die Zusammensetzungen No. 46 nach kurzem Kochen und No. 47 nach längerem Kochen gefunden:

in 1000 Cc.	No. 46.	No. 47.
Schwefeldioxyd	14,838 Grm. 4,16 Mol. SO_2	0,1919 Grm. 3,87 Mol. SO_2
Schwefeltrioxyd	1,816 „ 0,40 „ SO_3	Spur
Phosphorpentoxyd	7,732 „ 1,00 „ P_2O_5	0,1100 „ 1,00 „ P_2O_5
Kalk	9,360 „ 3,07 „ CaO .	0,1989 „ 4,52 „ CaO .

Der unter der Luftpumpe getrocknete Niederschlag verändert sein Gewicht nicht durch längeres Verweilen im Dampfbad. Durch Erhitzen auf $130\text{--}140^\circ$ während drei Stunden verlor derselbe 0,66 p.C. an Gewicht, aber der Gehalt an Schwefeldioxyd blieb unverändert. Nachfolgende Analysen geben die Zusammensetzung einiger, auf die oben beschriebene Weise erhaltener Niederschläge und der übrig bleibenden Lösungen:

110 Gerland: Verhalten der schwefligen Säure zu

	No. 47. Von Lösung No. 1 S. 97.	No. 48. Von einer anderen Lösung knöchelichen Phosphats.	No. 49. Von Lösung No. 8 S. 100 in einer Menge von ca. 3 Ctr. dargest.
Schwefeltrioxyd	15,58 1,00 Mol. SO ₂	15,69 1,067 Mol. SO ₂	14,14 1,011 Mol. SO ₂
Schwefeltrioxyd	0,28	0,84	4,46 0,255 " SO ₂
Phosphorpenutoxyd	34,80 1,00 " P ₂ O ₅	33,87 1,000 " P ₂ O ₅	31,22 1,000 " P ₂ O ₅
Calciumoxyd	39,89 2,90 " CaO	40,76 3,038 " CaO	40,23 3,286 " CaO
Magnesiumoxyd			Spur
Wasser (Verlust bei 130°)	0,66	Unter- 9,24 2,142 " H ₂ O	Unter- 9,49 2,411 " H ₂ O
Wasser in Verbindung	9,08 2,04 " H ₂ O	schied 100,00	schied Sand 0,46
	100,24		100,00
	No. 50. Von Lösung No. 9 in größerer Menge dargestellt. Im Dampfbad getrocknet.	No. 51. Erster Niederschlag von No. 3 S. 98 durch Kochen. Im Dampfbad getrocknet.	No. 52. Zweiter Niederschlag von Lösung No. 3 S. 98 durch Kochen. Im Dampfbad getrocknet.
Schwefeltrioxyd	18,00 1,561 Mol. SO ₂	14,440 1,000 Mol. SO ₂	21,139 1,880 Mol. SO ₂
Schwefeltrioxyd	2,74	1,192	1,704
Phosphorpenutoxyd	28,69 1,000 " P ₂ O ₅	34,215 1,000 " P ₂ O ₅	26,547 1,000 " P ₂ O ₅
Kalk	40,22 3,555 " CaO	40,925 3,083 " CaO	42,313 4,041 " CaO
Magnesia	0,21 0,025 " MgO	Spur	1,184 0,158 " MgO
Wasser b. 130—140° angetr.	0,66	Unter- 9,228 2,127 " H ₂ O	Unter- 7,113 2,113 " H ₂ O
Wasser in Verbindung	10,00 2,749 " H ₂ O	schied 100,000	schied 100,000
	100,52		

Phosphaten und ähnlichen Verbindungen. 111

No. 53. Lösung nach dem Abscheiden eines
Niederschlages durch Kochen von No. 8.

In 1000 Cc.

Schwefeldioxyd	9,891 Grm.	13,21 Mol.	SO ₂
Schwefeltrioxyd	0,428 „	0,45 „	SO ₃
Phosphorpentoxyd	1,861 „	1,00 „	P ₂ O ₅
Kalk	4,088 „	6,23 „	CaO.

No. 54. Nach dem Kochen von No. 9.

In 1000 Cc.

Schwefeldioxyd	6,938 Grm.	8,18 Mol.	SO ₂
Phosphorpentoxyd	1,881 „	1,00 „	P ₂ O ₅
Kalk	3,808 „	5,13 „	CaO.

No. 55. Lösung No. 10. Nach dem Kochen.

Schwefeldioxyd	6,212 Grm.	10,37 Mol.	SO ₂
Schwefeltrioxyd	0,100 „	0,13 „	SO ₃
Phosphorpentoxyd	1,325 „	1,00 „	P ₂ O ₅
Kalk	2,435 „	4,65 „	CaO.

No. 56. Lösung vom Niederschlag No. 52.

Schwefeldioxyd	2,769 Grm.	18,87 Mol.	SO ₂
Schwefeltrioxyd	0,272 „	1,39 „	SO ₃
Phosphorpentoxyd	0,342 „	1,00 „	P ₂ O ₅
Kalk	0,625 „	4,57 „	CaO
Magnesia	0,821 „	3,28 „	

Lösungen, welche weniger Kalk enthalten als dem Tricalciumphosphat, aber mehr als dem Dicalciumphosphat entspricht, geben beim Kochen denselben Niederschlag, so dass das Verhältniss der Phosphorsäure zum Kalk in der gekochten Lösung grösser wird. Die Lösung Nr. 11 S. 101 z. B. enthielt (vorher verdünnt) nach kurzem Kochen:

In 1000 Cc.

No. 57.

Schwefeldioxyd	3,702 Grm.	11,12 Mol.	SO ₂
Phosphorpentoxyd	0,742 „	1,00 „	P ₂ O ₅
Kalk	0,697 „	2,39 „	CaO.

Fällt der Kalkgehalt der Lösung unter den dem Dicalciumphosphat entsprechenden, dann hat der durch Kochen erzeugte Niederschlag eine andere Zusammensetzung; er besteht hauptsächlich aus Dicalciumwasserstoffphosphat, wie folgende Analyse des aus der Lösung No. 16 gebildeten nachweist.

112 Gerland: Verhalten der schwefligen Säure zu

No. 58. Im Dampfbad getrocknet.

Schwefeldioxyd	2,07 Grm.	0,082 Mol.	SO ₂
Phosphorpentoxyd	49,64	„ 1,000	„ P ₂ O ₅
Kalk	40,42	„ 2,064	„ CaO
Wasser (Unterschied)	7,87	„ 1,568	„ H ₂ O.
	100,00		

Die Zusammensetzung der mit den Lösungen des Tricalciumphosphats in schwefliger Säure durch Kochen ausgeschiedenen Verbindung ist, mit Rücksicht auf die früher besprochene leichte Zersetzbarkeit bei niedriger Temperatur, auffallend constant, wie die Analysen No. 44 bis 52 nachweisen. Der grössere Gehalt an Kalk und schwefliger Säure der Niederschläge No. 49, 50 und 52 ist erklärlich durch die fast vollständige Zersetzung der Lösungen, die bereits von vorn herein einen Ueberschuss an Kalk hatten, wie auch die Analysen der gekochten Lösungen Nr. 53—56 deutlich zeigen.

Aus jenen Analysen lässt sich für den Niederschlag die Formel $\text{Ca}_3 2\text{P O}_4 + \text{SO}_2 2\text{H}_2\text{O}$ ableiten, nach welcher die berechnete Zusammensetzung wäre:

Schwefeldioxyd	64	15,61
Phosphorpentoxyd	142	34,63
Calciumoxyd	168	40,98
Wasser	36	8,78
	410	100,00.

Mit diesen Zahlen stimmen auch die der Tabellen No. 44, 45, 47, 48 und 51 ziemlich gut. Der Niederschlag könnte demnach als das Sulfit von Tricalciumphosphat mit Wasser angesehen werden.

Diese neue Verbindung erweist sich als ausserordentlich beständig; die schweflige Säure derselben zeigt keine Neigung, Sauerstoff aufzunehmen durch Einwirkung der Luft bei Gegenwart oder Abwesenheit von Feuchtigkeit, warm oder kalt. Auch die 2 Moleküle Wasser werden mit grosser Energie gehalten, so dass, wie schon angeführt, eine Temperatur von 140° dieselben nicht austreibt. Dagegen bewirkt eine höhere Temperatur tiefer gehende Zersetzung, in Folge deren Wasserdämpfe entweichen, die aber von ihrem ersten Auftreten an von schwefliger Säure,

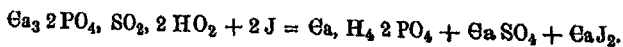
Phosphaten und ähnlichen Verbindungen. 113

Schwefelsäure und Schwefeldämpfen begleitet sind. Im Rückstand bleibt jedoch, trotz fortgesetzten Erhitzens, ein Theil des Schwefels als Sulfit und Sulfat. Die folgenden drei Analysen geben die Zusammensetzung des Sulfits nach dem Glühen, bis keine entweichende schweflige Säure bemerkbar war:

	No. 59.	No. 60.	No. 61.	
Schwefeltrioxyd	10,12	8,79	11,56	Letzteres enthält auch Calciumsulfit.
Phosphorpentoxyd	39,92	42,43	39,64	
Kalk	48,82	50,05	46,81	
	99,86	101,27	98,01.	

Tricalciumphosphatsulfit wird bei Gegenwart von Wasser leicht von Jod oxydirt, wobei jenes in Lösung übergeführt wird, und zwar bleibt bei vorsichtigem Zusatz des Jods die Farbe desselben, sobald der Niederschlag vollständig verschwunden ist.

Mohr's $\frac{1}{10}$ N. Jodlösung ist ein sehr bequemes Mittel zur Bestimmung der schwefligen Säure der Verbindung; da jedoch die letzten Reste des Sulfits sehr langsam der Einwirkung des Jods unterliegen, so ist es rathsam, gegen Ende der Operation dieselbe durch Hinzufügen von 1 oder 2 Tropfen Salzsäure zu beschleunigen, was bei der grossen Verdünnung der Genauigkeit keinen Abbruch thut. Die Einwirkung des Jods ist durch folgende Formel ausgedrückt:



Wasser hat bei gewöhnlicher Temperatur keinen Einfluss auf die neue Verbindung, und bringt, selbst in grosser Menge lange mit dem Sulfit gekocht, nur eine geringe Veränderung hervor.

Eine kleine Menge, ca. 1 Grm., frisch niedergeschlagenen Calciumphosphatsulfits wurde mit 1 Liter ausge-

114 Gerland: Verhalten der schwefligen Säure zu

kochten Wassers bei Luftabschluss 2 Stunden lang gekocht, worauf

No. 62. 1000 Cc. des abgessenen Wassers enthielten:

Schwefeldioxyd	0,268	Grm.	5,07	Mol.	SO ₂
Schwefeltrioxyd	0,047	"	0,71	"	SO ₃
Phosphorpenoxyd	0,1181	"	1,00	"	P ₂ O ₅
Kalk	0,2045	"	4,35	"	CaO.

und No. 63. eine unbestimmte Menge des ungelöst gebliebenen Rückstands enthielt:

Schwefeldioxyd	0,03464	Grm.	0,623	Mol.	SO ₂
Phosphorpenoxyd	0,12393	"	1,000	"	P ₂ O ₅
Kalk	0,13916	"	2,85	"	CaO.

Dieser Versuch beweist, dass die Substanz nicht eine Mischung von Dicalciumwasserstoffphosphat und Calciumsulfit ist.

Starke Säuren lösen das neue Sulfit leicht unter Austreiben der schwefligen Säure. Schwache Säuren, z. B. Essigsäure, haben in der Kälte sehr wenig Einwirkung, und selbst beim Kochen findet Lösung nur sehr langsam statt, dagegen wird dieselbe durch Zutritt von Sauerstoff merklich begünstigt.

Wässriges Ammoniak hat sehr geringe Wirkung, so dass nach längerer Digestion dem Sulfit nur Spuren von Phosphorsäure und schwefliger Säure entzogen werden, die beim Verdampfen der Lösung in Verbindung mit wenig Ammoniak zurückbleiben. Natriumcarbonat in wässriger Lösung längere Zeit mit dem Sulfit gekocht, verursacht theilweise Zersetzung, indem eine kleine Menge schwefliger Säure und noch weniger Phosphorsäure in Lösung geht und der Kalk etwas Kohlensäure aufnimmt.

Schwefelwasserstoff zersetzt das Calciumphosphatsulfit langsam unter Abscheidung von Schwefel, wodurch dasselbe gelb wird. In der wohl getrockneten Substanz wurden nach 6 stündiger Behandlung in einem Strome von getrocknetem Schwefelwasserstoff gefunden:

Phosphaten und ähnlichen Verbindungen. 115

No. 64.	Schwefeltrioxyd (aus der Pentathionsäure erhalten)	0,564 p.C.
	Schwefeltrioxyd	1,636 „
	Schwefeldioxyd	10,358 „
	Schwefel	4,437 „
	Kalk	37,870 „

Chlorgas, in trockenem Zustande, hat keine Wirkung auf das neue Sulfit. Bei einem Versuche wurde nach sechsstündigem Verweilen im Chlorgasstrome eine kleine Zunahme der Schwefelsäure und ein geringer Gehalt an Chlorwasserstoff (von 0,0346 p.C.) so wie eine entsprechende Verminderung der schwefeligen Säure beobachtet; als aber derselbe wiederholt und grössere Vorsicht auf die Reinigung und Trocknung des Gases verwandt, auch Korke vermieden wurden, erlitt die Substanz keinerlei Veränderung. Ein Theil des Sulfits, von welchem No. 51, S. 110 die Analyse giebt, wurde mit diesen Vorsichtsmaassregeln 6 Stunden in einem Strome von Chlorgas behandelt und darauf das dasselbe enthaltende Glasrohr zugeschmolzen. Nach 15 Stunden war die Chloratmosphäre noch an der gelben Farbe erkenntlich und die Substanz enthielt zu Folge der Analyse, neben einer kaum noch nachweisbaren Spur von Salzsäure:

No. 65.	Schwefeltrioxyd	1,40
	Schwefeldioxyd	14,46
	Phosphorpentoxyd	32,40
	Kalk	40,22
	Wasser (Differenz)	11,52
		100,00

Ammoniakgas verbindet sich nicht mit dem Calciumphosphatsulfit so lange die Luft keinen Zutritt hat. Eine Probe wurde 4 Stunden lang in einem Strome von trockenem Ammoniak gelassen, nachdem die Luft vorher durch Wasserstoff entfernt worden war. Dasselbe Gas wurde auch zur Verdrängung des Ammoniak angewandt, das dem Pulver sehr hartnäckig anhängt, so dass der Wasserstoffstrom nach 4 Stunden noch Spuren von Ammoniak entführt. Die Substanz ist alsdann vollständig frei von Ammoniak.

Bei Gegenwart von Sauerstoff wird Ammoniak lang-

116 Gerland: Verhalten der schwefligen Säure zu

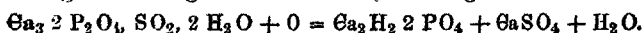
sam aufgenommen, während sich gleichzeitig die äquivalente Menge schwefliger Säure zu Schwefelsäure oxydirt. Eine Probe des Sulfits, dessen Analyse unter No. 50 S. 110 gegeben ist, wurde in einer, $\frac{1}{10}$ Zoll tiefen, Schicht unter einer nicht luftdicht schliessenden Glocke neben einem Gefässe mit Wasser und Stücken von Ammoniumcarbonat aufbewahrt. Nach 8 Tagen enthielt das Pulver: 1,20 p.C. Ammoniak und nach 6 Wochen:

No. 66.	Ammoniak	5,64 p.C.
	Schwefeldioxyd	2,49 „
	Kalk	28,98 „

Das Calciumphosphatsulfit, das wie oben bemerkt an der Luft ganz unveränderlich ist, unterliegt, der Ackererde einverleibt, ziemlich rasch einer vollständigen Oxydation. Durch diese Aenderung in der Zusammensetzung wird die Phosphorsäure in einem hohen Grade löslich, wie durch folgenden Versuch nachgewiesen ist. Eine Lage des Sulfits (No. 47, Seite 110) ca. 1" dick, wurde vorsichtig in einem steifen Thonboden vergraben und mit den aufgelockerten Schollen bedeckt. Die Erde gab an verdünnte Salzsäure keine Phosphorsäure und keinen Kalk ab. Nach 2 Monaten wurde das Sulfit mit möglichster Vorsicht wieder aus der Erde geholt und, so viel wie möglich von Erde befreit, der Untersuchung unterworfen. Schweflige Säure war vollständig zu Schwefelsäure oxydirt. Es wurden in demselben gefunden:

No. 67.	Schwefeltrioxyd	18,59 p.C.
	Phosphorpenoxyd	24,58 „
	Kalk	33,66 „

Die Oxydation der schwefligen Säure wird die Umsetzung nach folgender Gleichung bedingen:



Die angewandte Substanz enthielt 15,8 p.C. für 34,8 p.C. P_2O_5 ; es hätten demnach für 24,58 p.C. P_2O_5 der letzten Analyse 14 p.C. SO_3 gefunden werden müssen, wenn die Bestandtheile nach dem Verbleiben in der Erde noch in demselben Verhältniss vorhanden gewesen wären. Aber die Analyse weist 18,59 p.C. nach oder $4\frac{1}{2}$ p.C. mehr. Dieser Ueber-

Phosphaten und ähnlichen Verbindungen. 117

schuss beweist, dass die Bodenfeuchtigkeit das neugebildete Phosphat in grösserer Menge löste als den gleichzeitig entstandenen Gyps.

Die Berechnung der für die Mengen Schwefeltrioxyd und Phosphorpentoxyd der letzten Analyse nach obiger Formel verlangten Menge Kalk ergibt

für 18,59 SO_3 zur Bildung von CaSO_4	13,01 p.C. CaO .
„ 24,58 P_2O_5 „ „ „ $\text{Ca}_2\text{H}_2 2\text{PO}_4$	19,28 „ „
zusammen	32,29 „ „

während nach der Analyse das veränderte Phosphat 33,66 p.C. CaO also 1,37 p.C. mehr enthält. Ein solcher Ueberschuss an Kalk ist vorauszusehen mit Rücksichtnahme auf das Verhalten des $\text{Ca}_2\text{H}_2, 2\text{PO}_4$ gegen Wasser, das wie bekannt ein Phosphat mit grösserem Säuregehalt löst und ein basischeres Phosphat zurücklässt. — Dieser Versuch lässt keinen Zweifel, dass die neue Verbindung als rasch wirkender Dünger zu schätzen ist.

Dieses Calciumphosphatsulfit besitzt desinficirende und antiseptische Wirkung in hohem Grade. Es reinigt die Luft von faulen Gerüchen selbst ohne mit deren Quelle in Berührung zu kommen, und seine Wirkung ist um so rascher und vollständiger, je stärker die Gerüche sind und je wärmer der Ort. Schon eine kleine Menge mit faulender thierischer Materie gemischt nimmt ihr in kürzester Zeit allen Geruch und verändert deren Zustand vollständig, was sich auch an dem schleunigst erfolgenden Absterben der Infusorien erkennen lässt. Sollte nach einiger Zeit Fäulniss sich wieder einstellen, so hat ein erneuter Zusatz des Pulvers auch dieses Mal dieselbe Wirkung.

Diese Eigenschaft der neuen Verbindung wird auffallend erscheinen, wenn die oben hervorgehobene Beständigkeit berücksichtigt wird. Allein dieses verlangt folgende Berichtigung oder vielmehr Beschränkung. Das Sulfit, welches sich in reiner Luft unverändert erhält, unterliegt einer langsamen Oxydation in Luft, welche verwesende organische Materien, oder andere in Umsetzung begriffene Substanzen enthält. So war z. B. ein Haufen von unge-

118 Gerland: Verhalten der schwefligen Säure zu

fähr 100 Pfd. in wenigen Monaten vollständig oxydirt, in Folge eines kleinen Gehaltes der Luft an Schwefelwasserstoff, der von benachbarten Lagern von Sodarückständen stammte. In zwei Ställen hatte die Luft auf Proben des Sulfits, in dünnen Lagen ausgebreitet und vor Staub geschützt, im Laufe mehrerer Wochen eine oxydirende Wirkung ausgeübt, wie folgende Analysen No. 68 und 69 der veränderten Substanz nachweisen.

No. 68 und 69. Schwefeldioxyd	11,80	12,83
Schwefeltrioxyd	7,63	6,71
Phosphorpenoxyd	31,35	29,08
Kalk	40,72	37,58
Magnesia	—	0,41
Wasser (Unterschied)	8,50	13,41
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00

In beiden Proben fanden sich Spuren von Ammoniak, aber Salpetersäure oder salpetrige Säure konnten nicht nachgewiesen werden.

Es ist anzunehmen, dass bei Anwendung dieses Pulvers, Ozon das eigentliche desinficirende Agens ist, und dass das Sulfit, bei Gegenwart verwesender Materie in der umgebenden Luft, dessen Bildung begünstigt. Die bis jetzt angestellten Versuche erlauben über diese Frage noch keine Schlussfolgerungen. In den meisten Fällen zeigte sich, sobald die Wirkung des Desinfectionsmittels bemerkbar wurde, auch eine deutliche Ozonreaction, aber in einigen blieb sie aus, und manchmal wurde auch dieselbe Einwirkung auf das Ozonpapier beobachtet, ehe das Desinfectionsmittel angewandt wurde.

Weitere Versuche müssen über den Werth des Calciumphosphatsulfits als Desinfectionsmittel entscheiden. Seine chemischen und physikalischen Eigenschaften wie: Unschädlichkeit, Unveränderlichkeit, bestimmte Zusammensetzung, Geschmack- und Geruchlosigkeit, seine Form als schweres Pulver von weisser Farbe, das auf Metallflächen keinen Rost verursacht, Fussböden, Leinen und Wolle nicht befleckt, sondern sich leicht von denselben abstäuben lässt, zeichnet dieses so vortheilhaft vor andern aus, dass es

verdient, der Gegenstand entscheidender Versuchsreihen zu werden. Die Anwendbarkeit des neuen Mittels gegen Pyaemie und andere Hospital- und zymotische Krankheiten, seine Nützlichkeit in Krankenzimmern bleibt bis zu deren Vollendung dahingestellt. Dagegen hat sich bereits in ausgedehntem Maasse sein grosser Nutzen für den Landwirth bewiesen, namentlich wenn es zur Bestäubung der Ställe regelmässig gebraucht wird. Die Zersetzung des Düngers wird dadurch verhütet und somit auch der Ammoniakverlust und die Luftverderbniss der Ställe, während der Dünger durch dieses Desinfectionsmittel gleichzeitig mit wirkendem Phosphat bereichert wird.

Auch die Lösung des Calciumphosphats in schwefliger Säure besitzt desinficirende Wirkung in hohem Grade, jedoch wird deren Geruch und die Unbequemlichkeit der Verwendung von Flüssigkeiten im Allgemeinen, für die meisten Fälle der festen Verbindung den Vorzug lassen.

Die Einwirkung der stärkeren Säuren auf Calciumphosphat findet nach unseren jetzigen Kenntnissen der Art statt, dass erstere letzterem Kalk theilweise oder vollständig entziehen, so dass neben einem löslichen Phosphat oder Phosphorsäure die Verbindung des Kalks mit der neuen Säure gebildet wird. Diese Zersetzung wird vollständig, wenn 3 Mol. Säure auf ein Mol. Tricalciumphosphat einwirken; aber 2 Mol. Säure sind hinreichend, um sämmtliche Phosphorsäure (als lösliches Phosphat) in Lösung überzuführen. Schweflige Säure zeigt ein anderes Verhalten zu dem Phosphat; sie tritt mit diesem zusammen und bildet eine in Wasser lösliche Verbindung.

Zur vollständigen Lösung werden jedoch für 1 Mol. $\text{Ca}_3 2 \text{PO}_4$, 4— 6 Mol. SO_2 je nach der Concentration gebraucht. Diese Lösung ist um so interessanter, da Calciumsulfid ein sehr schwer löslicher Körper ist, und selbst von wässriger schwefliger Säure in viel geringerem Verhältniss aufgenommen wird als Calciumsulfat.

Nach einer Bestimmung enthielten im Sättigungszustande:

120 Gerland: Verhalten der schwefligen Säure zu

100 Cc. der Lösung:	Schwefeldioxyd	8,996 Grm.
	Calciumoxyd	0,2582 „
entsprechend:	Calciumsulfid	0,5532 „

Calciumsulfid kann deshalb nur in geringer Menge in den Lösungen enthalten sein, und es unterliegt keinem Zweifel, dass die Atomgruppe: Calciumphosphat ohne Zersetzung mit schwefliger Säure in Verbindung getreten ist. Diese Lösung hat aber nur geringe Beständigkeit, so dass für die concentrirte schon eine Erhöhung der Temperatur über 18° hinreicht, um die Zersetzung einzuleiten, in Folge deren sich Calciumsulfid unlöslich abscheidet (jedoch gemischt mit Phosphat) und ein saures Phosphat gelöst bleibt. Diese Umsetzung schreitet langsam fort und erstreckt sich nicht weiter wie die Bildung des Calciumdihydrogenphosphats. Verdünntere Lösungen vertragen höhere Temperaturen; aber auch sie werden mit Leichtigkeit zersetzt, und zwar in Dicalciumdihydrogenphosphat und Calciumsulfid, schon durch Aussetzen im luftverdünnten Raum bei gewöhnlicher Temperatur, obgleich langsam, schneller durch Kochen in demselben, durch einen Gasstrom und durch Vermischen mit Alkohol. Verdünnung mit Wasser bewirkt die Zersetzung nicht.

Nach einigen der angeführten Analysen von Lösungen des Calciumphosphats in schwefliger Säure, besonders No. 2 und 3 enthalten dieselben mehr Kalk neben dem Tricalciumphosphat, als mit schwefliger Säure gesättigtes Wasser zu lösen im Stande ist. Es ist wahrscheinlich, dass ein basisches Phosphat existirt, welches in diesen Fällen ebenso wie das Tricalciumphosphat von der schwefligen Säure gelöst wird. Weitere Versuche werden diese Frage entscheiden.

Die Zusammensetzung des festen Tricalciumphosphatsulfids könnte zu der Ansicht verleiten, dass dasselbe eine Mischung von Dicalciumphosphat und Calciumsulfid sei. Dem widersprechen aber seine Eigenschaften und ganz unzweideutig seine Löslichkeitsverhältnisse, welche die Möglichkeit der Existenz dieser beiden Verbindungen ausschliessen. Einen ferneren Beweis gegen eine solche Auf-

Phosphaten und ähnlichen Verbindungen. 121

fassung liefert die Bildungsweise der Substanz. Sollte sich das Calciumphosphat in der schwefligen Säure-Lösung beim Kochen umsetzen in Dicalciumphosphat und Calciumsulfit, so würde wegen der grösseren Löslichkeit des ersteren in der sauren Flüssigkeit, der gebildete Niederschlag reicher an Sulfit sein, namentlich Anfangs, während bei fortgesetztem Kochen sich mehr und mehr Phosphat beimischen würde. Dagegen sprechen die Analysen No. 44 bis 56 (S. 109 bis 111). Die Zusammensetzung des Niederschlages ist nach diesen dieselbe, ob die Probe am Anfange der Operation oder nach länger fortgesetztem Kochen genommen wurde, so wie das Verhältniss der Phosphorsäure zum Kalk in den gekochten Lösungen, welche von annähernd reinem Tricalciumphosphat dargestellt waren, dasselbe geblieben ist und bleibt, bis beide vollständig entfernt sind. Während in den Lösungen, welche, aus natürlichem Phosphat dargestellt, einen Ueberschuss an Kalk enthalten, wie No. 3, Seite 98, durch Kochen ein Niederschlag von der normalen Zusammensetzung erhalten wird, und erst später sich demselben kleinere oder grössere Mengen von Calciumsulfit beimengen (No. 51 u. 52 S. 110), vermehrt sich sogar der Kalkgehalt in der Mutterlauge in auffallender Weise, wie No. 56 Seite 110 und andere Analysen ausser Zweifel setzen.

Es sind früher Niederschläge aus der schwefligen Säurelösung beschrieben und deren Analysen angeführt worden (No. 17, 18, 20 (Seite 102), No. 23 u. 24 (Seite 103) 26—29 (S. 104, 105) 32 u. 33 (S. 106), welche als Mischungen von Dicalcium-Phosphat und Sulfit erkannt waren. Eine Vergleichung der Eigenschaften und Zusammensetzung dieser Substanzen mit denen der neuen Verbindung ergibt Verschiedenheiten, welche nur durch Annahme einer andern chemischen Constitution der letzteren erklärt werden können.

Ausserdem zeigt die neue Verbindung eine Indifferenz gegen Sauerstoff, wie sie von keinem Sulfit bekannt ist. Auch ist dessen Beständigkeit in einer Chloratmosphäre auffallend, und um so mehr, da die Substanz Wasser ent-

122 Gerland: Verhalten der schwefligen Säure zu

hält, von welchem man annehmen könnte, dass es an der Zersetzung Theil nehmen würde. (Siehe No. 65, Seite 115).

Das Tricalciumphosphatsulfit ist nur rein erhalten worden unter den angeführten beschränkten Bedingungen, d. i. durch Kochen der Lösung unter Luftdruck. Eine Reihe von Versuchen, die Verbindung auf anderem Wege darzustellen, hat nicht zum Ziele geführt. Nur bei längerer Digestion künstlich dargestellten Tricalciumphosphats mit grossem Ueberschuss von dessen Lösung in schwefliger Säure wird ersteres langsam in das Sulfit übergeführt, welches aber nie die krystallinische Beschaffenheit des oben beschriebenen erlangt und nicht leicht selbst von nur annähernder Reinheit erhalten wird. Folgende Tabelle giebt die Resultate der Analyse einer auf solche Weise gebildeten Substanz, über Schwefelsäure getrocknet:

No. 70.	Schwefeldioxyd	12,78	}	0,98 Mol. SO ₂
	Schwefeltrioxyd	1,04		
	Phosphorpentoxyd	31,01	1	„ P ₂ O ₅
	Kalk	37,38	3,07	„ CaO
	Wasser (Unterschied)	17,79		
		<u>100,00</u>		

Dagegen gaben folgende Versuche ungünstigere Resultate: Verdünnte Salzsäure wurde mit Knochenasche gesättigt, die klare Lösung vorsichtig mit Kalkmilch ausgefällt, ein Viertel der Mischung abgeschieden, durch Einleiten von Schwefeldioxyd in Lösung gebracht, und diese wieder den andern drei Vierteln zugesetzt. Der Niederschlag stand mehrere Tage in der Lösung und wurde öfter aufgerührt, blieb aber dennoch schleimig und bestand nach der Analyse aus Tricalciumphosphat und Calciumsulfit. Dieselbe ergab für die im Dampfbad getrocknete Substanz:

No. 71.	Schwefeldioxyd	11,99	}	1,04 Mol. SO ₂
	Schwefeltrioxyd	2,10		
	Phosphorpentoxyd	29,17	1	„ P ₂ O ₅
	Kalk	45,92	4,01	„ CaO
	Wasser (Unterschied)	10,82		
		<u>100,00</u>		

Phosphaten und ähnlichen Verbindungen. 123

Die Lösung der Knochenasche, mit einem Gemisch gleicher Moleküle Kalk und Calciumsulfit, in Wasser suspendirt, kalt gefällt bis Lakmuspapier schwach zwiebelroth gefärbt wurde, gab einen Niederschlag, dessen Analyse No. 72 darstellt, No. 73 ist die gefundene Zusammensetzung des auf dieselbe Weise aber in siedender Lösung erhaltenen Niederschlags. Beide waren über Schwefelsäure getrocknet.

	No. 72.		No. 73.	
Schwefeldioxyd	12,15	}	15,06	}
Schwefeltrioxyd	1,61		0,70	
		1,08 Mol. SO ₂		1,73 Mol. SO ₂
Phosphorpentoxyd	27,80	1 „	20,07	1 „
Kalk	41,39	3,80 „	35,48	5,78 „
		CaO		CaO
Wasser (Unterschied)	17,05		28,69	
	100,00		100,00	

Die Lösung von Knochenasche in Salzsäure wurde in zwei gleiche Theile getheilt, von denen der eine genau mit Kalkmilch ausgefüllt, darauf mit dem andern Theile der Lösung gemischt und das Ganze mit in Wasser suspendirtem Calciumsulfit gemischt wurde. Nach 5 tägigem Kochen wurde der Niederschlag abgeschieden. No. 74 ist die Analyse des in der Kälte dargestellten Niederschlags, No. 75 war längere Zeit mit der Flüssigkeit gekocht. In beiden Fällen enthielt dieselbe viel Phosphorsäure:

	No. 74.		No. 75.	
Schwefeldioxyd	36,58 p.C.	11,51 Mol. SO ₂	40,24 p.C.	10,8 Mol. SO ₂
Phosphorpentoxyd	7,07 „	1 „	8,32 „	1 „
		P ₂ O ₅		P ₂ O ₅
Kalk	38,16 „	13,75 „	44,04 „	13,5 „
		CaO		CaO

Knochenasche wird nicht in das Sulfit übergeführt durch Digestion mit der schwefligen Säure-Lösung. Wurde dieselbe mit der Lösung erhitzt, dann enthielt der unlösliche Theil 3,94 p.C. Schwefeldioxyd; dieses gehörte aber Calciumsulfit an, dessen Gegenwart sich auch dadurch zu erkennen gab, dass Wasser diese Verbindung auszog. (Vergl. auch No. 5 Seite 99.)

Dicalciumwasserstoffphosphat und schweflige Säure.

Dieses Phosphat löst sich mit grosser Leichtigkeit in Wasser, welches mit schwefliger Säure gesättigt ist. In

124 Gerland: Verhalten der schwefligen Säure zu

Wasser suspendirt, absorbirt es einen lebhaften Gasstrom von Schwefeldioxyd vollständig. Kalk und Phosphorsäure gehen in Lösung in demselben Verhältniss, in welchem sie in dem angewandten Phosphat enthalten sind, und ein Ueberschuss desselben hat nach der Trennung von der Lösung noch die ursprüngliche Zusammensetzung, wie nachfolgende Analysen zeigen. No. 1, gesättigte Lösung von überschüssigem Phosphat abgegossen, No. 2 Lösung in welcher der Strom von schwefliger Säure vor der Sättigung unterbrochen wurde, mit überschüssigem Phosphat dargestellt; No. 3 vollständige Lösung des Phosphats, No. 4 ungewogene Menge des von der gesättigten Lösung getrennten Phosphats.

1000 Cc. enthalten No. 1.		No. 2.	
Schwefeldioxyd	112,846 Grm. 2,727 Mol. SO ₂	18,488 Grm. 2,114 Mol. SO ₂	
Phosphorpentoxyd	91,597 " 1 " P ₂ O ₅	19,404 " 1 " P ₂ O ₅	
Kalk	74,373 " 2,058 " CaO.	15,505 " 2,026 " CaO.	

No. 3.		No. 4.	
Schwefeldioxyd	110,384 Grm. 2,114 Mol. SO ₂		
Phosphorpentoxyd	93,578 " 1 " P ₂ O ₅	0,1537 Grm. 1 Mol. P ₂ O ₅	
Kalk	74,373 " 2,026 " CaO.	0,0953 " 2,096 " CaO.	

Diese Lösungen verlieren ihre schweflige Säure sehr leicht, viel leichter als die des Tricalciumphosphats, sowohl durch Kochen wie im leeren Raum: in diesem Falle unter heftigem Aufkochen, was nie bei Lösungen des Tricalciumphosphats beobachtet wurde. Hierbei wird wieder Dicalciumphosphat und zwar krystallinisch abgeschieden, aber in den meisten Fällen durch wenig Sulfit verunreinigt. Nachfolgende Tabellen geben die Zusammensetzung: No. 5 des durch Kochen aus der Lösung erhaltenen Niederschlags bei 100° getrocknet, und No. 6 einer unbestimmten Menge der im Vacuum gebildeten Krystalle.

No. 5.	Schwefeldioxyd	1,894 Grm.	0,091 Mol.	SO ₂
	Phosphorpentoxyd	46,128 " 1	"	P ₂ O ₅
	Kalk	37,718 " 2,073	"	CaO
	Wasser (Unterschied)	14,260 " 2,449	"	H ₂ O
		100,000		

Phosphaten und ähnlichen Verbindungen. 125

No. 6.	Schwefeldioxyd	0,01335 Grm.	0,142 Mol.	
	Phosphorpentoxyd	0,20708	„ 1	P ₂ O ₅
	Kalk	0,17850	„ 2,186	CaO.

Eine feste Verbindung dieses Phosphats mit schwefliger Säure konnte nicht dargestellt werden.

Das interessante Verhalten der Calciumphosphate zu schwefliger Säure machte es wünschenswerth, auch den Einfluss derselben auf andere Phosphate und verwandte Verbindungen zu untersuchen und besonders andere dem Calciumphosphatsulfid entsprechende Verbindungen aufzufinden. Dieses ist bis jetzt nicht gelungen, und das neue Sulfid hat noch kein Analogon bekommen. Die gesammelten Erfahrungen sind im Folgenden erwähnt.

Bariumphosphat und schweflige Säure.

Bariumphosphat in Wasser suspendirt absorbirt einen lebhaften Strom Schwefeldioxydgas vollständig, und wird dabei unter Wärmeentwicklung in schwer lösliches Bariumsulfid und Phosphorsäure zersetzt. Letztere geht in Lösung mit wenig des Sulfids. Eine solche Lösung enthielt in 1000 Cc.:

Schwefeldioxyd	42,232 Grm.
Phosphorpentoxyd	103,950 „
Baryt	36,238 „

Kochen bewirkt das Austreiben aller schwefligen Säure ohne Bildung eines Niederschlages, da die Phosphorsäure mehr als hinreichend ist, die kleine Menge Baryt in Lösung zu erhalten.

Tribariumphosphat wurde mit Wasser gemischt, mit schwefliger Säure gesättigt, und das Ganze unter Luftabschluss und Ersatz des verdampften Wassers längere Zeit gekocht. Schweflige Säure entweicht erst rasch, dann langsamer, so dass nach 20stündigem Kochen die entweichenden Dämpfe noch Spuren des Gases enthielten. Der Niederschlag enthält alsdann: Baryt, Schwefeldioxyd und Phosphorpentoxyd; ob derselbe aber eine dem Calciumphosphat-

126 Gerland: Verhalten der schwefligen Säure zu

sulfit entsprechende Verbindung ist, konnte nicht ermittelt werden, da das Kochen mit so heftigem Stossen stattfand, dass, aller Vorsichtsmaassregeln ungeachtet, der Versuch unzuverlässig wurde.

Bleiphosphat und schweflige Säure

zersetzen sich gegenseitig vollständig bei Gegenwart von Wasser. Bleisulfit, frei von Phosphorsäure, bildet den ungelösten Rückstand und Phosphorsäure, frei von Blei, geht in Lösung.

Dibleiphosphat mit schwefliger Säure gesättigt und längere Zeit gekocht, wie beim Vorigen, bis keine schweflige Säure mehr entweicht, was ungefähr 14 Stunden dauerte, hinterlässt einen Rückstand, von welchem folgende Tabelle die Zusammensetzung einer unbestimmten Menge giebt:

Schwefeldioxyd	0,2864 Grm.	0,435 Mol.	SO ₂
Phosphorpentoxyd	0,6584 „	1 „	P ₂ O ₅
Bleioxyd	25,1786 „	2,433 „	PbO

Die Lösung enthielt Phosphorsäure. Es hat also während dieses Kochens die Phosphorsäure wieder das Bleisulfit zersetzt, aber unvollständig und Dibleiwasserstoffphosphat gebildet. Das Kochen erfolgt auch hier unter sehr heftigem Stossen.

Silberphosphat und schweflige Säure.

Das gelbe Trisilberphosphat wird sofort durch eine Lösung von schwefliger Säure in Wasser, in chocoladenbraunes Silbersulfit und freie Phosphorsäure zersetzt, welche mit der Lösung vom vorigen getrennt werden kann ohne eine Spur von Silber zu enthalten.

Beim Erhitzen bildet sich metallisches Silber und Silbersulfat mit einer kleinen Menge Phosphat.

Magnesiumphosphat und schweflige Säure.

Trimagnesiumphosphat, in Wasser suspendirt, absorbirt Schwefeldioxyd mit grosser Energie, wobei sich die Masse erwärmt und eine ölige Lösung bildet. Das Phosphat wird

Phosphaten und ähnlichen Verbindungen. 127

in Lösung aufgenommen mit seiner ursprünglichen Zusammensetzung, und ein Ueberschuss wird durch Berührung mit der Lösung in keiner Weise zersetzt.

Eine gesättigte Lösung enthielt in 1000 Cc.:

Schwefeldioxyd	190,004 Grm.	4,3 Mol.	SO ₂
Trimagnesiumphosphat	179,326 „	1 „	Mg ₃ 2 PO ₄

Alle Versuche, eine feste Verbindung des Phosphats mit der schwefligen Säure darzustellen, schlugen fehl. Beim Stehen im leeren Raume bilden sich aus der Lösung deutliche Krystalle von Dimagnesiumwasserstoffphosphat, dessen Analyse unter No. 1 gegeben ist. Eine kleine Menge Natriumcarbonat bringt in der Lösung nicht sofort einen Niederschlag hervor; erst nach einiger Zeit trübt sich dieselbe und später setzen sich schön ausgebildete Nadeln ab, deren Zusammensetzung mit den vorigen übereinstimmen, wie die Analyse derselben unter No. 2 nachweist. Kochen erzeugt in der Lösung einen krystallinischen Niederschlag desselben Phosphats; die Analyse einer ungewogenen Menge desselben giebt No. 3.

	No. 1.		No. 2.
	Spur.		Spur.
Schwefeldioxyd			
Phosphorpentoxyd	39,21 Grm.	1 Mol. P ₂ O ₅	43,25 Grm.
Magnesia	23,14 „	2,094 „ MgO	24,61 „
Wasser	36,75 „	7,89 „ H ₂ O	32,14 „
	99,10		100,00

No. 3. Schwefeldioxyd	0,0268 Grm.	0,091 Mol.	SO ₂
Phosphorpentoxyd	0,6606 „	1 „	P ₂ O ₅
Magnesia	0,3985 „	2,141 „	MgO.

Dimagnesiumwasserstoffphosphat löst sich sehr leicht in Wasser, welches mit schwefliger Säure gesättigt ist. Das angewandte Phosphat enthielt einen kleinen Ueberschuss von Magnesia, der sich auch in der Lösung, sowie in der von derselben getrennten, ungelöst gebliebenen Substanz wieder findet. Letzteres erleidet keine Aenderung in seiner chemischen Constitution, wird aber unter der Lösung in feine nadelförmige Krystalle verwandelt.

Die gesättigte Lösung enthält in 1000 Cc.

128 Gerland: Verhalten der schwefligen Säure zu

Schwefeldioxyd	177,69 Grm.	2,251 Mol.	SO ₂
Phosphorpenoxyd	141,59 „	1 „	P ₂ O ₅
Magnesia	85,80 „	2,121 „	MgO.

Im Vacuum kocht die Lösung heftig auf, wie auch bei den Lösungen des Dicalciumphosphats beobachtet wurde, und verliert die schweflige Säure viel rascher, als die Lösung des Trimagnesiumphosphats. Die in der Leere und durch Kochen abgeschiedenen krystallinischen Verbindungen sind wiederum das Dimagnesiumphosphat.

Dimagnesiumammoniumphosphat löst sich reichlich in wässriger schwefliger Säure. Wenn das Phosphat im Ueberschuss mit der Säure behandelt wird, wird demselben sämmtliches Ammoniak entzogen, und es bleibt krystallinisches Dimagnesiumphosphat zurück. Unter der Luftpumpe sowie beim Kochen scheidet sich aus der Lösung dasselbe Phosphat ab.

Manganphosphat und schweflige Säure.

Trimanganphosphat löst sich ohne Zersetzung in Wasser, welches mit schwefliger Säure gesättigt wird, zu einer dicken öligen Flüssigkeit mit der den Mangansalzen eigenthümlichen rosa Farbe. Ein Ueberschuss von Phosphat bleibt in der Lösung suspendirt ohne Veränderung der Zusammensetzung; nach dem Waschen und Trocknen gab die Analyse einer Probe des Phosphats, von der Lösung getrennt, folgende Zahlen:

Schwefeldioxyd	Spur		
Phosphorpenoxyd	33,49 Grm.	1 Mol.	P ₂ O ₅
Manganoxydul	48,66 „	2,91 „	MnO
Wasser (Unterschied)	17,85 „	4,23 „	H ₂ O
	<u>100,00</u>		

und die Analyse der gesättigten Lösung ergab die Zusammensetzung:

Für 1000 Cc.	Schwefeldioxyd	126,646 Grm.	} 3,967 Mol. SO ₂
	Schwefeltrioxyd	6,012 „	
	Phosphorpenoxyd	73,506 „	1 „ P ₂ O ₅
	Manganoxydul	111,884 „	3,044 „ MnO.

Kochen erzeugt in der Lösung einen Niederschlag von Trimanganphosphat. Die Analyse desselben verun-

Phosphaten und ähnlichen Verbindungen. 129

glückte; da aber in Lösung keine Phosphorsäure und nur eine Spur Mangansulfat geblieben war, konnte an der Zusammensetzung desselben nicht gezweifelt werden.

Unter der Luftpumpe setzen sich aus der Lösung harte, stark am Gefässe haftende Krystalle ab, die, wie folgende Analysen zeigen, Tri- und Diphosphat in wechselnder Menge enthalten, aber frei von schwefliger Säure sind.

Analysen von Vacuumkrystallen verschiedener Darstellung:

Phosphorpentoxyd	0,1846 Grm.	1 Mol. P_2O_5	32,05	1 Mol. P_2O_5	
Manganoxydul	0,2665 „	2,38 „	36,34	2,299 „	MnO
Wasser	—	—	32,41	7,969 „	H_2O
			100,80		

Dimanganwasserstoffphosphat löst sich in schwefliger Säure und Wasser und bildet eine der eben besprochenen ähnliche Lösung. Die gesättigte Lösung enthält:

In 1000 Cc. Schwefeldioxyd	103,420 Grm.	4,848 Mol. SO_2			
Phosphorpentoxyd	47,328 „	1 „		P_2O_5	
Manganoxydul	54,194 „	2,290 „		MnO.	

Das angewandte Phosphat war mit Trimanganphosphat verunreinigt, und die Lösung nahm Phosphorsäure und Manganoxydul in demselben Verhältniss auf, wie das dargebotene Phosphat enthielt. Der Ueberschuss desselben blieb auch mit unveränderter Zusammensetzung zurück und war nach seiner Trennung von der Lösung frei von schwefliger Säure. (Es ist sehr schwierig, die meisten Phosphate im Zustande vollständiger Reinheit darzustellen, trotz der Angaben unserer Lehrbücher.)

Die Lösung bildet im leeren Raum Krystalle von Dimanganphosphat, deren Zusammensetzung unter folgender Tabelle No. 1 gegeben ist; sie giebt aber durch Kochen auffallender Weise einen krystallinischen Niederschlag von Trimanganphosphat, wie dessen Analyse No. 2 zeigt:

		No. 1.			No. 2.
Schwefeldioxyd	0,0107 Grm.	0,147 Mol. SO_2			
Phosphorpentoxyd	0,1615 „	1,000 „	33,24	1,00 Mol. P_2O_5	
Manganoxydul	0,1806 „	2,236 „	50,31	3,02 „	MnO
Wasser	—	—	16,84	3,90 „	H_2O
			100,39		

130 Gerland: Verhalten der schwefligen Säure zu

Kupferphosphate und schweflige Säure.

Die Darstellung von reinem Trikupfer- und Dikupferphosphat gelang nicht. Das zu folgenden Versuchen verwandte Phosphat war erhalten durch Vermischen der Lösungen von 1 Mol. Trinatriumphosphat mit 3 Mol. Kupfersulfat, wobei sich ein voluminöser blauer Niederschlag bildet, der sich beim Kochen stark zusammensog, sandig wurde und nun eine grünliche Farbe hatte. Die Analysen von dem bei drei verschiedenen Darstellungen erhaltenen Niederschlägen, bei 100° getrocknet, ergaben folgende Zusammensetzung:

	1.	2.	
Phosphorpentoxyd	28,96	28,82	1,00 Mol. P ₂ O ₅
Kupferoxyd	67,45	66,88	4,14 „ CuO
Wasser	5,01	5,23	1,43 „ H ₂ O
	101,42	100,93	

Dieses Phosphat löst sich spärlich in Wasser, sobald dasselbe mit Schwefeldioxyd versetzt wird, und ertheilt demselben eine intensiv blaugrüne Farbe. Die gesättigte Lösung enthielt in 1000 Cc.:

Schwefeldioxyd	89,661 Grm.	} 12,89 Mol. SO ₂
Schwefeltrioxyd	9,096 „	
Phosphorpentoxyd	16,649 „	1,00 „ P ₂ O ₅
Kupferoxyd	37,500 „	4,02 „ CuO.

Das im Ueberschuss angewandte und von der Lösung getrennte Phosphat war frei von schwefliger Säure, und hatte nachstehender Analyse zu Folge auch keine Aenderung in seiner Zusammensetzung erlitten. Eine ungewogene Menge desselben, gewaschen, enthielt:

Schwefeldioxyd	0 Grm.
Phosphorpentoxyd	0,3566 „ 1 Mol. P ₂ O ₅
Kupferoxyd	0,7940 „ 4 „ CuO.

Die Lösung erleidet beim Aufbewahren in Sommerwärme allmähliche Zersetzung, die sich durch Abscheidung eines dunkelrothen Körpers zu erkennen giebt. Denselben erhält man schneller und in grösserer Menge durch Hinzufügen einer geringen Menge von Natriumcarbonatlösung. Es bildet sich dadurch sofort ein backsteinrother, sehr voluminöser Niederschlag, der sich aber

Phosphaten und ähnlichen Verbindungen. 131

während 24stündigen Stehens mit der Flüssigkeit in kleine, deutlich ausgebildete, rubinrothe, stark glänzende, harte Krystalle verwandelt, welche gewaschen und getrocknet sich an der Luft nicht verändern. Nach folgender Analyse haben dieselben, entsprechend der von Rammelsberg aufgestellten Formel: Cu_2SO_3 , $\text{CuSO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ die Zusammensetzung:

	Gefunden	die Formel verlangt:	
Kupfer	49,03 p.C.	3 Cu	190,5 49,29 p.C.
Schwefeldioxyd	32,97 „	2 O	32 8,27 „
Phosphorpentoxyd	0,60 „	2 SO_2	128 33,12 „
		2 H_2O	36 9,32 „
			<hr/>
			386,5 100,00 „

Trotz der Leichtigkeit, womit Kupferoxydulsalz sich bei niederer Temperatur in der Lösung bildet (wobei allerdings die Zeit einen wesentlichen Factor ausmacht), kann dieselbe rasch zum Sieden erhitzt und durch fortgesetztes Kochen von sämmtlicher schwefliger Säure befreit werden, ohne dass eine Spur von Kupferoxydul entsteht. Hierbei bleibt in Lösung wenig Kupfersulfat, während für eine nicht bestimmte Menge des ausgeschiedenen Niederschlags folgende Zusammensetzung gefunden wurde:

Schwefeldioxyd	0	Grm.
Phosphorpentoxyd	0,1993	„ 1,00 Mol. P_2O_5
Kupferoxyd	0,3652	„ 3,28 „ CuO .

Im leeren Raum setzten sich aus der Lösung des Phosphats in schwefliger Säure blassgrüne Krystalle ab. Leider waren dieselben mit der braunen Kupferoxydul-Verbindung derart vermischt, dass eine Trennung unmöglich war, und die Analyse nicht ausgeführt werden konnte. Die Bildung der letzteren muss der Wärme zugeschrieben werden, welche sich bei Absorption des Wassers und der schwefliger Säure durch den Kalk unter dem Recipienten der Luftpumpe erzeugte, und sich der Kupferphosphatlösung mittheilte.

Uranium-Phosphat und schweflige Säure.

Uranium-Phosphat: $2\text{U}_2\text{O}_3$, H_2 , $2\text{PO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ löst sich unverändert in kleiner Menge in Wasser, welches mit schwefliger Säure gesättigt ist, und ertheilt demselben

132 Gerland: Verhalten der schwefligen Säure zu

eine intensiv gelbe Farbe. Das im Ueberschuss angewandte Phosphat bleibt unverändert und frei von Schwefeldioxyd zurück, und von derselben Zusammensetzung ist auch das Uranphosphat, welches aus der Lösung durch Entfernen der schwefligen Säure abgeschieden wird.

1000 Cc. der gesättigten Lösung enthielten: ·
 Schwefeldioxyd 104,576 Grm.
 2 U₂O₂, H₂, 2 PO₄ 6,780 „

Wismuth-, Stanno-, Stannic- und Metastannicphosphat unterliegen, mit wässriger schwefliger Säure behandelt, keinerlei Einwirkung, verbinden sich auch nicht mit derselben.

Natriumphosphat und schweflige Säure.

Die Krystalle des Trinatriumphosphats (Na₃PO₄ + 12 H₂O) absorbiren selbst einen raschen Strom von Schwefeldioxyd vollständig unter starker Erhitzung, und schmelzen in Folge dessen in ihrem Krystallwasser, eine dicke syrupartige Flüssigkeit bildend. Diese wurde kochend mit dem Gase gesättigt. Nach dem Erkalten schießt eine reichliche Krystallisation an, welche von der Mutterlauge getrennt, mit kaltem Wasser rasch abgewaschen, zwischen Filtrirpapier und schliesslich im Vacuum getrocknet, der Analyse unterworfen wurden, deren hier angeführte Resultate die Zusammensetzung, dem Natriumwasserstoffsulfit Na, H, SO₂ entsprechend, ergibt:

	Gefunden: Die Formel Na, H, SO ₂ verlangt:		
Natron	30,13	31	29,81
Schwefeldioxyd	60,31	64	61,54
Phosphorpentoxyd	0,41	—	—
Wasser (Unterschied)	9,15	9	8,65
	100,00	104	100,00.

Die dickflüssige Mutterlauge, von diesen Krystallen getrennt, enthielt:

In 1000 Cc. Schwefeldioxyd 19,229 Grm. 1,770 Mol. SO₂
 Phosphorpentoxyd 24,240 „ 1,000 „ P₂O₅
 Natron 21,418 „ 2,034 „ Na₂O

Diese Zahlen deuten auf eine Verbindung von Dinatriumwasserstoffphosphat mit schwefliger Säure, das in

Phosphaten und ähnlichen Verbindungen. 133

weniger Wasser gelöst ist, als das gewöhnliche Natriumphosphat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$) Krystallwasser enthält.

Alkohol scheidet aus dieser Mutterlauge eine dicke ölige Flüssigkeit ab, welche sich unter der alkoholischen Lösung ansammelt. Folgende Tabelle No. 1 giebt die Analyse des ersteren und No. 2 der letzteren.

No. 1. spec. Gewicht = 1,6156			
Schwefeldioxyd	3,698	—	0,1154 Mol. SO_2
Phosphorpentoxyd	31,783	—	0,4474 „ P_2O_5
Natron	17,982	—	0,5800 „ Na_2O
Wasser	46,542	—	5,1710 „ H_2O
	100,000		

No. 2. 1000 Co. enthalten :			
Schwefeldioxyd	25,698	Grm.	0,8098 Mol. SO_2
Phosphorpentoxyd	1,698	„	0,0238 „ P_2O_5
Natron	13,612	„	0,4391 „ Na_2O .

Alkohol hat demnach obige Mutterlauge geschieden in das in Alkohol schwer löslichere Natriumdiwasserstoffphosphat ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$) und in Natriumwasserstoffsulfit. Ersteres lässt sich durch Behandlung mit Alkohol von dem beigemengten Sulfit reinigen, und gesteht alsdann im Vacuum über Schwefelsäure zu Krystallen.

Die Producte der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Trinatriumphosphat sind demnach Natriumdiwasserstoffphosphate und Natriumwasserstoffsulfit.

Wird den Krystallen wenig Wasser (ca. $\frac{1}{10}$ ihres Gewichtes) zugesetzt und alsdann mit Schwefeldioxyd gesättigt, so erhält man eine ölige Flüssigkeit, welche auch nach dem Erkalten keine Krystalle absetzt. Dieselbe ist vollkommen klar und erscheint überhaupt als vollkommene Lösung, zeigt aber die auffallende Erscheinung, nach 12stündiger Ruhe sich in zwei Schichten zu theilen, die so scharf von einander geschieden sind, wie Wasser und Oel. Gelindes Schütteln vereinigt beide zu einer anscheinend homogenen Flüssigkeit, die in der Ruhe sich wieder trennt. Die untere Schicht besteht hauptsächlich aus saurem Phosphat und die obere aus saurem Sulfit. Es ist dieses ein auffallendes Beispiel

134 Gerland: Verhalten der schwefligen Säure zu
 der Zerlegung einer Lösung in zwei Lösungen durch
 Schwerkraft.

Zur Bestimmung der Menge des Schwefeldioxyds,
 welches eine Lösung von Trinatriumphosphat aufzunehmen
 im Stande ist, wurden 1) 25 Grm. $\text{Na}_3\text{PO}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$ in
 Wasser gelöst auf 100 Cc. gebracht, kalt mit dem Gase
 gesättigt und 2) 50 Grm. des Salzes mit Wasser auf
 dasselbe Volum gebracht und kochend gesättigt. Die
 Analysen der beiden Proben ergaben:

Für 1.

100 Cc. enthalten:	Schwefeldioxyd	11,9390 Grm.	3,731 Mol.	SO_2
	Phosphorpentoxyd	3,7842 „	0,530 „	P_2O_5
	Soda	4,9724 „	1,604 „	Na_2O .

Für 2.

	Schwefeldioxyd	17,9021 Grm.	5,594 Mol.	SO_2
	Phosphorpentoxyd	6,4988 „	0,9102 „	P_2O_5 .

Aus diesen Bestimmungen ergibt sich, dass sowohl
 die kalte wie die heisse Lösung des Phosphats ebenso viel
 schweflige Säure aufnimmt, als das Natron für sich allein
 aufnehmen würde.

Beim Kochen wird die schweflige Säure nur theilweise
 und sehr langsam ausgetrieben. Nach zehnstündigem
 Kochen der obigen Lösung 1, unter Luftabschluss und
 Ersatz des verdampften Wassers, konnte in den ent-
 weichenden Dämpfen keine schweflige Säure mehr wahr-
 genommen werden. Die Lösung enthielt alsdann:

In 1000 Cc.	Schwefeldioxyd	27,526 Grm.	0,8602 Mol.	SO_2
	Phosphorpentoxyd	33,496 „	0,5422 „	P_2O_5

Es war also für 1 Mol. P_2O_5 mehr als 1 Mol. SO_2 zu-
 rückgehalten worden.

Calciumarsenit und schweflige Säure.

Calciumarsenit wurde dargestellt durch Fällen am-
 moniakalischer Lösungen von Calciumchlorid und Arsen-
 trioxyd, und sorgfältiges Waschen des Niederschlags.
 Durch Behandeln desselben mit Wasser, in welches ein
 Strom Schwefeldioxyd geleitet wurde, löste sich ein Theil
 desselben, während ein anderer Theil im Rückstande blieb.

Phosphaten und ähnlichen Verbindungen. 135

Die Zusammensetzung einer ungewogenen Menge des letzteren wurde gefunden wie folgt:

Arsentrioxyd	1,0499	Grm.
Kalk	0,0006	"
Schwefeldioxyd	0,0002	"

und die Analyse ergab für die Lösung folgende Zusammensetzung:

Für 1000 Cc. Schwefeldioxyd	118,365	Grm.	11,648	Mol.	SO_2
Arsentrioxyd	80,928	"	1,000	"	As_2O_3
Kalk	26,398	"	3,018	"	CaO .

Wässrige schweflige Säure hatte mithin aus dem niedergeschlagenen Calciumarsenit Tricalciumarsenit aufgelöst und die überschüssige arsenige Säure in fast reinem Zustande zurückgelassen. Kochen zersetzt die Lösung in niederfallendes Calciumsulfid und arsenige Säure, welche in Lösung bleibt. Eine unbestimmte Menge des Niederschlages enthielt nach der Analyse:

Schwefeldioxyd	0,4587	Grm.	1,000	Mol.	SO_2
Kalk	0,4095	"	1,031	"	CaO
Schwefeltrioxyd		Spur			
Arsentrioxyd		Spur			

Die von letztem getrennte Lösung enthielt:

In 1000 Cc. Schwefeldioxyd	0,931	Grm.
Arsentrioxyd	18,588	"
Kalk	0,369	"

Calciumarsenat und schweflige Säure.

Calciumarsenat, erhalten durch Fällen von Calciumchlorid mit einer stark ammoniakalischen Lösung von Arsensäure, wurde in grösserer Menge als das Vorige von Wasser gelöst, welches mit schwefliger Säure gesättigt war. Die klare Lösung scheidet bald Krystallkrusten von Calciumsulfat ab und arsenige Säure bleibt gelöst. Die Untersuchung ist noch nicht beendet.

Kupfervanadiat und schweflige Säure.

Kupfervanadiat ist in Wasser und schwefliger Säure in grösserer Menge löslich, als das Phosphat. Beim Kochen

136 Gerland: Verhalten der schwefligen Säure zu

entstehen schöne goldgelbe, stark glänzende Schuppen, welche, der Luft ausgesetzt, schnell ihren Metallglanz verlieren und dunkelgrün werden. Zwei Proben verschiedener Darstellung, die allerdings etwas dunkel gefärbt waren, hatten nach ihren Analysen folgende Zusammensetzung:

Vanadpentoxyd	19,44	20,69
Schwefeltrioxyd	36,69	37,64
Kupferoxyd	35,80	39,99
Wasser	18,89	(Unterschied) 14,62
	<u>110,82</u>	<u>112,94</u>
minus Sauerstoff	9,56	12,94
	<u>101,26</u>	<u>100,00.</u>

In der ersten Analyse wurde der fehlende Sauerstoff aus der durch Chlor in der Probe erzeugten Menge Salzsäure berechnet, in der zweiten Analyse aus der Menge Jod, welche die Substanz in Wasser vertheilt aufnimmt. Beide Analysen erlauben nicht, für die Krystalle eine Formel zu berechnen, und stimmen auch nicht mit einander. Die Fortsetzung der Untersuchung wird nähere Aufklärung über die Natur dieser Verbindungen geben.

Calciumoxalat und schweflige Säure.

Calciumoxalat ist in sehr geringer Menge in mit schwefliger Säure gesättigtem Wasser löslich. Beim Kochen derselben wird der gelöste Theil vollständig abgeschieden, so dass weder Kalk noch Oxalsäure darin nachgewiesen werden kann. Eine Zersetzung des Oxalats findet nicht statt, auch tritt keine schweflige Säure mit demselben in Verbindung.

Die wichtigsten Resultate vorliegender Arbeit sind:

1) Wässrige schweflige Säure wirkt auf viele Phosphate nicht zersetzend, wie die stärkeren Säuren, sondern führt dieselben in lösliche Verbindungen über, selbst wenn das entsprechende Sulfit unlöslich oder schwer löslich ist. Basische Phosphate verbinden sich dabei mit 4 bis 6 Mol.

und neutrale Phosphate mit 2 Mol. Schwefeldioxyd. Aus diesen Lösungen können durch Entfernung des Schwefeldioxyds die ursprünglichen oder zweibasische oder einbasische Phosphate erhalten werden; Bildung freier Phosphorsäure findet in diesen Fällen nicht statt. Folgende dieser Klasse angehörige Phosphate sind der Untersuchung unterworfen:

a. Tricalciumphosphat, löst sich leicht in schwefeliger Säure. Die concentrirten Lösungen zersetzen sich bei Temperaturen über 18° und bilden Di- und Monocalciumphosphate und Calciumsulfit. Concentrirte wie verdünnte Lösungen werden durch Alkohol, durch Aussetzen im leeren Raum bei gewöhnlicher Temperatur oder rascher beim Kochen unter vermindertem Luftdruck in Dicalciumwasserstoffphosphat und Calciumsulfit zersetzt. Dagegen scheiden die Lösungen beim raschen Erhitzen und Kochen unter Luftdruck die neue Verbindung: Tricalciumphosphatsulfit in krystallinischem Zustande ab. Dieser Körper unterscheidet sich von den zuvor erwähnten Gemengen von Dicalciumphosphat und Calciumsulfit durch seine grosse Beständigkeit. Als Dünge- und Desinfectionsmittel beansprucht er allgemeineres Interesse. — Die ungewöhnliche Zusammensetzung desselben machte es wünschenswerth, die entsprechenden Verbindungen anderer Metalle zu erhalten; aber die unternommenen Versuche blieben soweit ohne Erfolg. — Dicalciumwasserstoffphosphat löst sich reichlich in schwefeliger Säure. Aus der Lösung kann das Phosphat wieder von der ursprünglichen Zusammensetzung erhalten werden. Alle diese Lösungen halten das aufgenommene Gas mit grösserer Energie zurück, wie dessen wässrige Lösung; diejenigen der basischen Phosphate aber in viel höherem Grade als die der neutralen, so dass aus ersteren im Vacuum das Schwefeldioxyd unter heftigem Aufkochen entweicht, was bei letzteren nie beobachtet wurde.

b. Basisches und neutrales Magnesiumphosphat und das Magnesiumammoniumphosphat werden reichlich von Wasser gelöst, welches mit Schwefeldioxyd gesättigt ist,

138 Gerland: Verhalten der schwefligen Säure etc.

und zwar die zwei ersteren ohne Zersetzung, dagegen bleibt, wenn das Letztere in Ueberschuss angewandt wurde, neutrales Magnesiumphosphat im Rückstande. Diese Lösungen bilden unter verschiedenen Umständen Krystalle derselben Verbindung.

c. Basisches und neutrales Manganphosphat verhalten sich den Magnesiumphosphaten sehr ähnlich. Die Lösungen gaben in der Leere Krystalle, die hauptsächlich aus dem neutralen Phosphat bestehen; dagegen erzeugt Kochen in den Lösungen beider Verbindungen krystallinisches basisches Phosphat.

d. Kupferphosphat wird von schwefliger Säure in geringerer Menge gelöst. Die Lösung setzt bei gewöhnlicher Temperatur Krystalle von Cuprocupridsulfid ab, und beim Kochen ein Kupferphosphat wahrscheinlich von der ursprünglichen Zusammensetzung.

e. Uraniumphosphat wird nur in sehr geringer Menge von Wasser und Schwefeldioxyd gelöst. Die Lösung setzt das Phosphat wieder unverändert ab.

f. Trinatriumphosphatkrystalle nehmen unter Zerfließen Schwefeldioxyd in solcher Menge auf, dass es hinreichend ist, sämtliches Natrium als Natriumwasserstoffsulfid abzuscheiden. Alkohol scheidet aber aus der Lösung saures Natriumphosphat. Die concentrirte Lösung, wie man sie durch Sättigung der Krystalle mit Schwefeldioxyd erhält, zeigt die auffallende Erscheinung, in der Ruhe sich in zwei scharf getrennte Schichten zu trennen, die sich durch Schütteln wieder zu einer homogenen Flüssigkeit vereinigen. — Durch Kochen wird weniger als $\frac{1}{2}$ des aufgenommenen Schwefeldioxyds abgeschieden.

2) Schweflige Säure hat keine Wirkung auf Wismuth-, Stanno-, Stannid- und Metastannidphosphat.

3) Wässrige schweflige Säure wirkt auf einige Phosphate zersetzend in derselben Weise, wie andere starke Säuren, so dass Sulfite und freie Phosphorsäure gebildet werden. Dieses Verhalten ist nachgewiesen worden für Silber-, Blei- und Bariumphosphat.

4) Aehnlich den Phosphaten der ersten Klasse verhalten sich Calciumarsenit, Calciumarsenat und Kupfervanadiat, indem sie von mit Schwefeldioxyd geschwängertem Wasser gelöst werden. Die Lösung des Calciumarsenits wird durch Kochen in Calciumsulfit zersetzt, die des Calciumarsenats setzt langsam Calciumsulphat ab, das sich auf Kosten des Sauerstoffs der Arsensäure gebildet hat, und die Lösung des Kupfervanadiats bildet beim Kochen goldgelbe metallisch glänzende Schuppen, die Kupfervanaditsulfit zu sein scheinen.

5) Calciumoxalat wird von schwefliger Säure nur spurenweise gelöst und erleidet keine Zersetzung.

Mittheilungen;

von

Prof. Friedrich Goppelsroeder.

Seit Publikation meiner Arbeit über eine Verbesserung der Marx'schen Methode der Bestimmung der Salpetersäure und über die in den Trinkwassern Basels enthaltene Menge dieses Stoffs (siehe dieses Journal [2] 1, 198), habe ich periodische Bestimmungen des Salpetersäuregehaltes erstens verschiedener Wasserquellen Basels, zweitens der atmosphärischen Niederschläge, welche in Basel gefallen sind, ausgeführt. Diese Fortsetzung meiner Arbeit theile ich in Folgendem mit, indem ich drittens noch verschiedene Bemerkungen anreihe.

I.

Beitrag zur Chemie der atmosphärischen Niederschläge mit besonderer Berücksichtigung ihres Gehaltes an Salpetersäure.

Bei seinem Kreislaufe, nicht nur durch die porösen Erdschichten, wo es mit flüssigen und festen Stoffen, und auch mit der an Fäulnis- und Verwesungsgasen oft so

reichen unterirdischen Luft zusammenkommt, sondern auch bei seiner Wanderung durch die atmosphärische Luft, ja schon während des Verdampfungsprozesses an der Erdoberfläche und während seiner Erzeugung beim Verbrennungs- und Verwesungsprozesse, also schon in jenem Zeitpunkte seines Kreislaufes, wo es die feste Erde verlässt, um seine Wanderung durch das Luftmeer anzutreten, nimmt das Wasser gewisse andere Stoffe, wenn auch nur in geringer Menge, in sich auf und wird zum Träger einiger chemischen Verbindungen, welche zum Theile zu wichtigen directen Nährstoffen der Pflanzen-, indirect der Thierwelt gehören. Und ist dann das Wasser in Dampf- oder Dunstbläschenform, so nimmt es weiter noch eine Reihe von in die Luft gelangten Producten der Fäulniss und Verwesung etc. auf, auch die beim Durchschlagen des mächtigen elektrischen Funkens, des Blitzes, durch die Luft gebildete Stickstoffsauerstoffverbindung, um schliesslich auf seinem Falle als Regen, Schnee u. s. w. noch mehr die Luft von ihren Verunreinigungen zu befreien.

Die atmosphärischen Niederschläge bieten deshalb auch dem Chemiker Interesse und das Studium ihrer Chemie führt uns nicht nur zur mechanischen Aufzählung einer Reihe im atmosphärischen Wasser gelöst oder suspendirt enthaltener gasförmiger oder fester Stoffe, sondern dient uns als unentbehrliches Medium, um jene wichtigen Stoffe nachweisen zu können, jene Stoffe, deren Entstehung nicht etwa bloß als unwesentlich, den Kreislauf des Wassers zufällig begleitend aufzufassen ist. Mit dem Kreislaufe des Wassers, mit dem Verdampfungsprozesse desselben, mit den meteorologischen Vorgängen in der Luft, sind eben auch chemische Vorgänge verknüpft, welche für den Haushalt der Natur ihre besondere Wichtigkeit haben.

Für die näher eingehende Analyse der Luft hat die Analyse der atmosphärischen Niederschläge hohe Bedeutung. Bedenken wir z. B., welche grossen Mengen von sogenannter normaler Luft wir in Arbeit nehmen müssten, um darin Wasserstoffsuperoxyd, salpetrige Säure, Salpetersäure und Ammoniak, sowie organische Stoffe

nachweisen zu können, während es uns möglich wird, mit kleinen Mengen Regenwasser oder Schnee, im Nothfalle mit 100 Cubikcentimetern derselben, alle diese Stoffe nachzuweisen, ja sogar die Salpetersäure quantitativ zu bestimmen.

Betrachten wir in Kürze die hauptsächlichsten Mittel hiezu und gedenken wir auch der Bedeutung namentlich der verschiedenen Stickstoffverbindungen der Luft für die Pflanzenwelt.

Die hauptsächlichsten im Regenwasser oder Schnee bis dahin aufgefundenen normalen Bestandtheile sind, abgesehen von höchst geringen Mengen oder Spuren noch nicht näher definirter organischer oder sogar organisirter Stoffe: 1) Wasserstoffsuperoxyd, 2) salpetrige Säure, 3) Salpetersäure und 4) Ammoniak. Dann aber wäre noch zu reden von einer Masse von in Auflösung darin befindlichen oder blos suspendirten Körpern, deren Anwesenheit entweder schon nachgewiesen wurde oder wenigstens geahnt werden kann, deren Art und Menge abhängig ist von vielerlei Umständen und Verhältnissen, welche auf die Verunreinigung der Atmosphäre einen Einfluss haben können. Ich rede aber hier nicht von solchem Regenwasser, welches dem directen Einflusse von Vulkanen, Sümpfen oder von hunderten Kaminen einer Fabrikstadt, von Leichenfeldern oder von anderen Quellen der Fäulniss, Verwesung etc. ausgesetzt war; ich rede nur von der Chemie derjenigen atmosphärischen Niederschläge, welche aus einer Luft fallen, die nicht als eine von localer Beschaffenheit, sondern als entstanden durch Durcheinandermischung eines Theiles des Luftmeeres aufzufassen ist.

Der erste Bestandtheil, welcher uns interessirt, ist das Wasserstoffsuperoxyd, jener Körper, dessen Nachweis im Wasser uns an eine der interessantesten von Schoenbein aufgefundenen Thatsachen erinnert, an die Thatsache nämlich, dass bei jedem Oxydationsprozesse Minus- und Plus-Ozon auftreten. Bei dem an der Oberfläche der Erde in colossalem Maasstabe sich vollziehendem Oxydationsprozesse, dem Verwesungsprozesse, wird der gewöhn-

liche Sauerstoff theils ozonisirt, theils antozonisirt. Das Minusozon wirft sich auf den sauerstoffbegierigen Kohlenstoff und Wasserstoff der organischen Stoffe, verwandelt dieselben in Kohlensäure und Wasser, das plus oder Antozon tritt aber mit Wasser zusammen und bildet Wasserstoffsuperoxyd, das wegen seiner Verdampfbarkeit zum Theile, jedenfalls zum geringsten Theile, in die Atmosphäre gelangt. Bei allen anderen Oxydationsprozessen, auch mineralischer Substanzen, findet dasselbe statt. Und auch im Luftmeere wird noch Wasserstoffsuperoxyd neben dem Ozone, namentlich aber nicht ausschliesslich, bei den elektrischen Entladungen gebildet. Die Reste des gebildeten Ozons weisen wir in der Luft selbst, die Reste des Wasserstoffsuperoxydes aber im atmosphärischen Wasser nach.

Dass trotz der fortwährenden Bildung von Wasserstoffsuperoxyd nur Spuren desselben in der Luft, resp. im Regenwasser oder Schnee angetroffen werden, hat einen doppelten Grund. Erstens werden das freie Ozon und das im Wasserstoffsuperoxyde enthaltene Antozon sich fortwährend ausgleichen zu gewöhnlichem Sauerstoffe unter Auftreten von Wasser, und zweitens wird sich das Wasserstoffsuperoxyd durch bestimmte Einflüsse, durch die Gegenwart gewisser uns noch nicht genau bekannter auch oxydirbarer oder sogenannter katalytisch wirkender Bestandtheile der Luft, zerlegen in Wasser und in auf oxydirbare Stoffe sich wendenden, dann also als minus Ozon wirkenden Sauerstoff. Schon 1863 fand G. Meissner das Wasserstoffsuperoxyd im frisch gefallenen Regen bei Gewittern auf. Nur wegen Mangel an einem empfindlichen Reagens hatte es Schönbein so lange nicht im Regenwasser aufzufinden vermocht, obgleich er es schon seit Jahren aus theoretischen Gründen als Luftbestandtheil geahnt hatte. Erst in seinem letzten Lebensjahre ist ihm der Nachweis des Wasserstoffsuperoxydes gelungen und seither hat es sich als constanter Bestandtheil der normalen atmosphärischen Luft, überall wo nach ihm geforscht wurde, erwiesen. Heutzutage besitzen wir, Dank der Bemühungen Schönbeins selbst

und anderer Forscher, einige ausgezeichnete Reagentien. Der später fallende Niederschlag reagirt bekanntlich stets schwächer als der erste, und frisch gefallenes Wasser, welches die Reaction auf das augenfälligste zeigt, bringt sie nach Schönbein's eigenen, nach meinen und Anderer Beobachtungen meist nach 12 Stunden nicht oder kaum mehr hervor. Der Grund hievon liegt wohl, wenn auch nicht ausschliesslich, so doch hauptsächlich darin, dass gewisse unorganische und organische Substanzen das Wasserstoffsperoxyd zu katalysiren vermögen.

Alle Methoden zum Nachweise des Wasserstoffsperoxydes beruhen auf dessen Fähigkeit unter gegebenen Umständen oxydirende oder reducirende Wirkungen auszuüben. Der von Schönbein angegebenen Mittel zum Nachweise desselben giebt es eine ganze Reihe. Ich verweise auf die bezüglichen Abhandlungen. Fast zu gleicher Zeit wie Schönbein gelang es auch v. Struve, das Wasserstoffsperoxyd im Regenwasser nachzuweisen. Er bediente sich auch des Jodkaliumstärkekleisters mit Beihilfe einer Bleilösung. Statt aber wie Schönbein neben dem Jodkaliumstärkekleister Eisensulfat anzuwenden, hat er das Doppelsalz: Ferroammonsulfat benutzt, weil es leichter wie der Eisenvitriol vollständig neutral zu erhalten sei und weil seine Lösung sich längere Zeit unverändert aufbewahren lasse. v. Struve fand auch, dass diese Reaction durch freie Kohlensäure geschwächt werde, dass man daher bei Anwesenheit von diesem Gase das Wasser zuerst auf 60° erwärmen müsse.

Statt einer Bleiacetatlösung bedient sich v. Struve einer alkalischen Bleilösung. Der Niederschlag wird gesammelt und mit Wasser ausgewaschen. Bei den geringsten Spuren von Wasserstoffsperoxyd im Wasser enthält er Bleisperoxyd und giebt daher mit Jodkaliumstärkekleister und etwas verdünnter Essigsäure rasch die blaue Färbung. Die vier für unseren Zweck wichtigsten Reactionen sind, geordnet nach ihrer Empfindlichkeit, wohl die folgenden:

- 1) Bläuung von Guajactinctur bei Zusatz von Malzauszug nach Schönbein, 2) Herstellung eines Nieder-

schlages von Bleisuperoxyd nach v. Struve mit Hilfe alkalischer Bleilösung und Reaction auf das Bleisuperoxyd mit Jodkaliumstärkekleister und verdünnter Essigsäure, 3) Bläuung von Jodkaliumstärkekleister bei Zusatz von Bleiacetatlösung und etwas verdünnter Essigsäure, nach Schönbein, 4) Bläuung von Jodkaliumstärkekleister bei Zusatz von etwas Ferrosulfatlösung, nach Schönbein, welche Reaction die am wenigsten empfindliche ist. Alle vier lassen, wie bekannt, keine Verwechslung mit Ozon oder einem Ozonide, wie salpetrige Säure, zu. Eine quantitative Bestimmung hat in solchen Fällen, wo es sich nur um Spuren eines Körpers handelt, keinen hohen Werth. Vorschläge sind gleichwohl auch schon gemacht worden.

Gehen wir über zum Ammoniak, welches namentlich stets auftritt bei der Fäulniss stickstoffhaltiger organischer Stoffe, so dass sich stündlich eine ansehnliche Menge desselben in die Atmosphäre verbreiten muss, wo es jedoch unmöglich in seiner ganzen Menge als solches verweilen kann, da es erstens mit Kohlensäure, salpetriger Säure und Salpetersäure zusammentrifft und damit Carbonat, Nitrit und Nitrat bildet, gar nicht zu reden von dem local auch gebildeten Schwefelammonium, da es zweitens durch das in der Atmosphäre stets gebildete thätige Ozon sich in salpetrige Säure und schliesslich in Salpetersäure, anderseits in Wasser verwandelt. Barral, Gilbert und Laws haben aus Versuchen den Schluss abgeleitet, dass in der normalen Atmosphäre mehr Salpetersäure als Ammoniak vorhanden sei. Bineau und Boussingault haben entgegengesetzte Resultate erhalten. Es kommt eben darauf an, wo man untersucht, wie das aus den verschiedensten Beobachtungen hervorgeht.

Von Methoden des Nachweises erwähne ich in erster Linie die von Dr. Wilhelm Reuling 1854 mitgetheilte, welcher auch im Regen- und Schneewasser Ammoniak nachwies. Reuling wendet mit Hämatoxylin und Chloraluminium imprägnirtes Papier an. Es bildet sich durch die Einwirkung eines Alkalis, auch des Ammoniaks, der dem Auge sich kund gebende Lack aus Thonerde und

Hämatoxylin. Diese Reaction ist höchst empfindlich für freies Ammoniak, könnte aber auch von Spuren eines fixen Alkalis herrühren. Längst vorher hatte Erdmann das Hämatoxylin allein vorgeschlagen. Ein zweites viel bestimmteres Reagens ist der von Bohlig empfohlene Sublimat, wobei auf die von Schoyen gemachten Erfahrungen Rücksicht zu nehmen ist. Man fügt ausser der Sublimatlösung noch ein paar Tropfen Kalicarbonatlösung dem zu untersuchenden Wasser zu. Die alkalische Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung oder das sogenannte Nessler'sche Reagens ist auch zu bekannt, um mich dabei aufzuhalten. Ich ziehe die Sublimatlösung in Verbindung mit Kalicarbonat jedem anderen Reagens auf in Wässern enthaltenes Ammoniak vor.

Wir kommen zur salpetrigen Säure, die sich nicht frei, wohl aber als Ammonsalz vorfindet, bei der langsamen Verdampfung des Wassers an der Erdoberfläche sich bildet, auch bei den langsamen in der Luft statt findenden Oxydationsprozessen auftritt, also im Zusammenhange mit Ozon und Antozon, resp. Wasserstoffsperoxyd, steht. Salpetrige Säure bildet sich aber auch durch die langsame Oxydation des Ammoniaks, wobei ebenfalls das Ammonsalz resultirt, welches freilich keine lange Existenz hat, sondern nur als Zwischenstufe zwischen Ammoniak und Niträt anzusehen ist. Schönbein hat verschiedene Reactionen darauf vorgeschlagen. Nach ihm besitzt die salpetrige Säure mit Wasser gemischt ein viel grösseres oxydirendes Vermögen als eine gleich wasserreiche Salpetersäure, ja Salpetersäurelösung kann auf manche oxydirbare Substanzen gar nicht mehr einwirken, welche von gleich verdünnter salpetriger Säure noch auf das Lebhafteste oxydirt werden. Ich ordne die hauptsächlichsten Reagentien auf salpetrige Säure, resp. Nitrite, nach ihrer Schärfe in folgender Weise: 1) Jodkaliumstärkekleister nach Ansäuerung, 2) durch Wasserstoffschwefel entfärbte Indigotinctur, beide Reagentien von Schönbein vorgeschlagen, 3) Diamidobenzoösäure nach dem Vorschlage von C. Voit und P. Griess.

Ueber eine mögliche Maskirung der Nitritreaction habe ich in einer früheren Notiz „über eine die Jodstärke-reaction maskirende (verlangsamende) Eigenschaft gewisser anorganischer Substanzen“ aufmerksam gemacht. (Siehe Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel 1862, S. 437.) Die durch Wasserstoffschwefel entbläute Indigotinctur hat deshalb grossen Werth, weil sie in manchen Fällen Wasserstoffsuperoxyd und Nitrit nachzuweisen im Stande ist, wo andere Mittel es nicht zu thun vermögen, da nämlich, wo in schwach Wasserstoffsuperoxyd- oder Nitrit-haltigen Flüssigkeiten organische Substanzen vorhanden sind, welche die Bläuung des Jodkaliumstärkekleisters verhindern. Die Nitrite unterscheiden sich vom Wasserstoffsuperoxyde gegenüber der entbläuten Indigotinctur dadurch, dass sie schon ohne Zusatz von Eisenvitriol deutliche Bläuung geben.

Nun aber gehe ich zu demjenigen Bestandtheile über, welchem ich seit einigen Jahren meine besondere Aufmerksamkeit geschenkt habe, der Salpetersäure. Ich rede hier nicht von dem längst bekannten qualitativen Nachweise derselben, welcher mit keinen Schwierigkeiten verknüpft ist, sondern von ihrer quantitativen Bestimmung. Was die Herkunft der Salpetersäure in den atmosphärischen Niederschlägen anbetrifft, so ist dieselbe das Product der vollendeten Oxydation des Stickstoffs; sie ist entstanden entweder aus dem Fäulnisproducte Ammoniak oder aus dem Stickstoffe organischer Substanzen oder auch aus dem atmosphärischen freien Stickstoffe durch Einwirkung des durch mancherlei Einflüsse, namentlich durch die atmosphärische Electricität gebildeten Ozons. Wie ich früher schon erinnert habe, geht neben der Bildung des Ozons diejenige des Antozons einher; neben den Oxydationen durch Ozon, neben der Bildung von salpetriger Säure und Salpetersäure, geschieht stets auch die Oxydation durch Antozon, die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds. Dieses ist aber noch labiler wie die Salpetersäure, wenigstens unter gewissen Umständen, wenn z. B. die Salpetersäure nicht frei, sondern als Nitrat vorhanden ist. Wir treffen deshalb Nitrat in jedem atmo-

sphärischen Niederschläge in weit erheblicherer Menge als Wasserstoffsperoxyd an. Zu ihrer quantitativen Bestimmung wendete ich die von mir in der früheren Abhandlung beschriebene verbesserte Marx'sche Methode an. Es wurden meist 100 Cubikcentimeter Wasser zur Titration angewendet, bei Mangel an demselben oft nur 50 und weniger Cubikcentimeter. Wasserstoffsperoxyd stört, abgesehen von seiner überaus geringen spurenhafte Menge diese Methode nicht, denn Indigoschwefelsäurelösung wird selbst durch concentrirtes Wasserstoffsperoxyd nur allmählich, rascher erst unter dem Einflusse eines Eisenoxydulsalzes zerstört, ein wesentlicher Unterschied zwischen Wasserstoffsperoxyd und Salpetersäure oder Nitrat.

Es folgen nun die von mir erhaltenen Resultate der Bestimmung der Salpetersäuremenge im Regenwasser und Schneec, welche ich seit October 1870 regelmässig ausgeführt habe. Ich habe bis Ende Juni 98 Niederschläge untersucht. Die atmosphärischen Niederschläge wurden durch Herrn Krieger, Gärtner des botanischen Gartens in Basel, im Ombrometer aufgefangen und durch diesen Herrn je um 1 Uhr Nachmittags mir zugestellt. Herr Krieger hat auch die Messungen der Regenmenge und des geschmolzenen Schnees ausgeführt. Herr Rathsherr Peter Merian hatte die Güte, mich Einsicht von seinen meteorologischen Tabellen nehmen zu lassen, in welche auch die Beobachtungen des Herrn Krieger regelmässig eingetragen werden.

Regenwasser vom 11. October z. B. bedeutet solches, welches vom 10. October Nachmittags 1 Uhr bis 11. October ebenfalls 1 Uhr Nachmittags, also während 24 Stunden, gefallen ist.

Gehalt der atmosphärischen Niederschläge an Salpetersäure
während der Monate October bis und mit December 1870
und Januar bis und mit Juni 1871.

Nro.	Datum des Empfanges.	Art des Niederschlages und Menge desselben.	Gehalt eines Liters Regen od. geschmolzenen Schnees an	
			wasserfreier Salpetersäure.	respective Ammonitrat.
	I. Monat		Gramme.	Gramme.
—	9. October	7,3 Mm. Regen	—	—
1	11. "	4 " "	0,0136	0,0201
2	13. "	2,2 " "	0,0013	0,0019
3	14. "	9,8 " "	Spuren	Spuren
4	16. "	16,7 " "	0,0005	0,0007
5	18. "	4,8 " "	0,0010	0,0015
6	20. "	4,4 " "	0,0007	0,0010
7	22. "	1,2 " "	Spuren	Spuren
8	24. "	5,1 " "	Spuren	Spuren
9	25. "	3,1 " "	0,0008	0,0012
10	26. "	20,2 " "	0,0007	0,0010
11	27. "	2,5 " "	0,0005	0,0007
12	28. "	3,5 " "	0,0005	0,0007
13	29. "	7,6 " "	0,0012	0,0018
14	30. "	8,4 " "	0,0005	0,0007
—	31. "	0,4 " "	—	—
	II. Monat			
15	1. November	14,6 " "	0,0005	0,0007
16	2. "	2,9 " "	0,0005	0,0007
17	14. "	3,4 " "	0,0010	0,0014
—	15. "	1,7 " "	—	—
18	16. "	25,2 " "	0,0007	0,0010
19	17. "	4,2 " "	0,0012	0,0018
20	19. "	2,5 " "	0,0012	0,0018
21	20. "	2,4 " "	0,0007	0,0010
22	21. "	24 " "	0,0007	0,0010
23	22. "	25 " "	0,0010	0,0014
24	23. "	5,8 " "	0,0007	0,0010
25	24. "	9,6 " "	0,0012	0,0018
—	27. "	2,2 " "	—	—
—	28. "	0,4 " "	—	—

Nro.	Datum des Empfanges.	Art des Niederschlages und Menge desselben.	Gehalt eines Liters Regen od. geschmolzenen Schnees an	
			wasserrfreier Salpetersäure.	respective Ammonitrat.
III. Monat			Gramme.	Gramme.
26	4. December	3,4 Mm. Schnee	0,0007	0,0010
27	9. "	12,6 " "	0,0007	0,0010
28	13. "	4,9 " Regen	0,0007	0,0010
29	14. "	7,1 " "	0,0007	0,0010
—	15. "	15,8 " "	—	—
30	17. "	31,3 " "	0,0005	0,0007
31	18. "	4,7 " "	0,0015	0,0022
32	20. "	1,1 " "	0,0010	0,0015
33	21. "	6,1 " Schnee	0,0029	0,0043
34	22. "	1,3 " Regen	0,0004	0,0008
35	26. "	1,9 " Schnee	0,0042	0,0062
36	31. "	1 " "	0,0053	0,0078
IV. Monat				
—	1. Januar	0,3 " "	—	—
37	6. "	3,5 " "	0,0035	0,0052
38	8. "	2,2 " Regen	0,0053	0,0078
—	17. "	3,5 " "	—	—
39	18. "	14,6 " "	0,0037	0,0055
40	19. "	5,4 " beiderlei	0,0031	0,0046
41	20. "	3,9 " Schnee	0,0035	0,0052
—	22. "	4 " "	—	—
V. Monat				
42	4. Februar	3,7 " Regen	0,0044	0,0065
43	5. "	2,1 " "	0,0031	0,0046
—	8. "	6,9 " "	—	—
44	9. "	11,1 " "	0,0022	0,0032
45	10. "	1,3 " "	0,0025	0,0037
46	11. "	10,7 " Schnee	0,0026	0,0038
47	21. "	2,3 " Regen	0,0035	0,0052
VI. Monat				
48	2. März	1,1 " "	0,0050	0,0074
49	9. "	1,7 " "	0,0042	0,0062
50	11. "	1,6 " "	0,0046	0,0068
51	15. "	2,3 " "	0,0031	0,0046
52	16. "	4,6 " "	0,0031	0,0046
53	17. "	13,7 " Schnee	0,0026	0,0038

Nro.	Datum des Empfanges.	Art des Niederschlages und Menge desselben.	Gehalt eines Liters Regen od. geschmolzenen Schnees an	
			wasserfreier Salpetersäure.	respective Ammonitrat.
			Gramme.	Gramme.
54	28. März	1,4 Mm. Schnee	0,0123	0,0182
55	30. „	1,1 „ „	0,0044	0,0065
	VII. Monat			
56	2. April	2,9 „ Regen	0,0022	0,0032
57	4. „	1,8 „ „	0,0031	0,0046
58	5. „	7,9 „ „	0,0022	0,0032
59	10. „	11,4 „ „	0,0031	0,0046
60	11. „	2,7 „ „	0,0035	0,0052
61	13. „	0,7 „ „	0,0046	0,0088
62	16. „	1,6 „ „	0,0022	0,0032
63	16. „	2,3 „ „	0,0031	0,0046
64	17. „	5,7 „ „	0,0026	0,0038
65	18. „	6,1 „ „	0,0026	0,0038
66	20. „	1,3 „ „	0,0035	0,0052
67	21. „	4,1 „ „	0,0039	0,0058
68	22. „	18 „ „	0,0031	0,0046
69	23. „	3,3 „ „	0,0039	0,0058
70	24. „	4,1 „ „	0,0039	0,0058
71	27. „	4,2 „ „	0,0031	0,0046
72	28. „	17,8 „ „	0,0026	0,0038
73	30. „	12 „ „	0,0031	0,0046
	VIII. Monat			
74	1. Mai	15,5 „ „	0,0022	0,0032
75	18. „	1 „ „	0,0100	0,0148
76	27. „	20 „ „	0,0048	0,0071
77	28. „	4,8 „ „	0,0044	0,0065
	IX. Monat			
78	5. Juni	15,6 „ „	0,0040	0,0059
79	6. „	5,6 „ „	0,0044	0,0065
80	7. „	3,9 „ „	0,0031	0,0046
81	8. „	7,4 „ „	0,0030	0,0044
82	9. „	6,1 „ „	0,0035	0,0052
83	11. „	1,5 „ „	0,0062	0,0091
84	19. „	23,7 „ „	0,0040	0,0059
85	20. „	6,3 „ „	0,0026	0,0038

Nro.	Datum des Empfanges.	Art des Niederschlages und Menge desselben.	Gehalt eines Liters Regen od. geschmolzenen Schnees an	
			wasserfreier Salpetersäure.	respective Ammonitrat.
			Gramme.	Gramme.
86	21. Juni	3,4 Mm. Regen	0,0048	0,0071
87	22. "	2,7 " "	0,0035	0,0052
88	23. "	9,8 " "	0,0026	0,0038
89	24. "	1,4 " "	0,0023	0,0032
90	26. "	20 " "	0,0031	0,0046
91	27. "	5,7 " "	0,0035	0,0052
—	28. "	0,9 " "	—	—

Frühere Bestimmungen von mir stehen unter III. in meiner Anfangs genannten Abhandlung verzeichnet. Bei den seit October 1870 ausgeführten regelmässigen Bestimmungen stellen sich die Minimal- und Maximalgehalte einer Million Theile der atmosphärischen Niederschläge an Salpetersäure (N_2O_5), resp. Ammonitrat ($N_2H_4O_3$), folgendermaassen heraus:

Monat 1870/71	Gesamtmenge der atmosphärischer Niederschläge	Minimum		Maximum	
		des Gehaltes einer Million Theile atmosphärischer Niederschläge an			
		Salpetersäure	Ammonitrat	Salpetersäure	Ammonitrat
October 1870	101,2 Mm.	Spur	Spur	13,6 Theile	20,1 Theile
November "	123,9 "	0,5 Theile	0,7 Theile	1,2 "	1,8 "
December "	91,2 "	0,4 "	0,6 "	5,3 "	7,8 "
Januar 1871	37,4 "	3,1 "	4,6 "	5,3 "	7,8 "
Februar "	38,5 "	2,2 "	3,2 "	4,4 "	6,5 "
März "	27,5 "	2,6 "	3,8 "	12,3 "	18,2 "
April "	107,4 "	2,2 "	3,2 "	4,6 "	6,8 "
Mai "	41,3 "	2,2 "	3,2 "	10 "	14,8 "
Juni "	114,5 "	2,3 "	3,2 "	6,2 "	9,1 "

Bei den bisherigen 98 Bestimmungen des Salpetersäuregehaltes der atmosphärischen Niederschläge seit Februar 1870, welche ich jedoch erst seit October regelmässig ausgeführt habe, ergab sich:

als Minimalgehalt einer Million Theile: eine Spur von Salpetersäure, resp. Ammonitrat,

als Maximalgehalt einer Million Theile: 13,6 Theile Salpetersäure, resp. 20,1 Theile Ammonitrat, worin 7,03 Theile Stickstoff enthalten sind.

Frühere Beobachter, nämlich Barral, Bobierre, Boussingault, Bineau und Knop fanden in einer Million Theile atmosphärischer Niederschläge 0,1 bis 16 Theile Salpetersäure.

Dass aber früher nicht mehr Bestimmungen des Gehaltes an Salpetersäure gemacht worden sind, rührt davon her, dass eben die genaue Bestimmung der Salpetersäure eine längere Arbeit erforderte. Liebig hat zuerst 1826 Ammonitrat im Regenwasser nachgewiesen, während die ersten Beobachtungen über den Gehalt der atmosphärischen Niederschläge an salpetriger Säure von Schönbein, die ersten Beobachtungen hingegen über den Gehalt an Wasserstoffsperoxyd von Meissner und Schönbein herrühren. Indem ich die verbesserte Marx'sche Methode als eine genaue empfehlen darf, kann nun allerorts, nicht nur da, wo chemische Laboratorien existiren, eine ziemlich vollständige schnelle Analyse der atmosphärischen Niederschläge ausgeführt werden. In einer halben Stunde schon oder in noch kürzerer Zeit kann dieselbe beendet sein. Ein Naturforscher kann auf seinen Reisen, ein Alpenclubist auf seinen Bergbesteigungen ohne hindernden Aufenthalt die Untersuchung des Regens, Schnees, Eises, des Wassers von Seen, Flüssen, Quellen etc. auf Wasserstoffsperoxyd, salpetrige Säure, Ammoniak und Salpetersäure, bei letzterer die quantitative Bestimmung ausführen. Wie ich in der früheren Abhandlung zur Untersuchung der ökonomisch verwendeten Wasser sechs Operationen vorgeschlagen habe, um über deren sanitärischen Werth ins Klare zu kommen, so möchte ich nun für eine Statistik der atmosphärischen Wasser folgende Operationen eben so einfacher Art vorschlagen:

1) Nachweis des Wasserstoffsperoxyds nach Schönbein mit Guajaktinctur und Eisenvitriol, welche

Reaction sofort auszuführen ist, oder mindestens innerhalb der ersten Stunden,

2) Nachweis der salpetrigen Säure nach Schönbein mit Jodkaliumstärkekleister, in angesäuerter Flüssigkeit, welche Reaction sofort oder baldigst zu geschehen hat,

3) Nachweis des Ammoniaks, resp. der Ammonsalze, mit Sublimat- und Kali- oder Kalicarbonatlösung, welche Reaction möglichst bald auszuführen ist,

4) Titration der Salpetersäure mit Indigolösung.

Bei mehr als Spuren von Nitrit kann auch dessen Menge mit Hülfe von Permanganatlösung, deren Gehalt bekannt ist, bei Anwesenheit von Schwefelsäure, in bekannter Weise bestimmt werden. Etwaige organische Substanzen können nach den gewöhnlichen Verfahren nachgewiesen werden. Den suspendirten organisirten Theilen ist besondere Aufmerksamkeit zu schenken.

Hinsichtlich der Bedeutung der verschiedenen in den atmosphärischen Niederschlägen und in der Luft enthaltenen Stickstoffverbindungen für die Pflanzenwelt ist bekannt, dass für die Aneignung der organischen Stoffe durch die Pflanze anorganische Materialien nöthig sind, und dass die stickstoffhaltigen organischen Stoffe, welche für die Bestandtheile des Protoplasmas der Zellen unentbehrlich sind, in der Pflanze aus stickstoffhaltigen unorganischen Stoffen und aus stickstofffreien organischen Stoffen entstehen können. Boussingault hat zuerst den Satz aufgestellt: die Pflanzen sind darauf angewiesen, sich ihren Stickstoff in gebundener Form anzueignen. Als mögliche Quellen des Stickstoffs haben wir nun zunächst Ammoniak, Nitate und wohl auch Nitrite. Die in einem bis dahin vegetationslosen und also völlig unorganischen Boden wurzelnde Pflanze erhält ihren Stickstoff erstens durch die atmosphärischen Niederschläge als Ammonnitrat und Ammonnitrit, so wie durch das Ammoniak der Atmosphäre, zweitens durch die im Boden festgehaltenen Mengen Ammonnitrat und Ammonnitrit früherer

Niederschläge, drittens durch die fortwährend im Boden erst erzeugten Mengen Ammoniak und Nitrite und Nitrate. Ganz besondere Aufmerksamkeit verdient die von Schönbein ermittelte Bildung von Ammonnitrit beim langsamen Verdampfen des Wassers. Hierüber hoffe ich später Mittheilung machen zu können. Was die Menge des durch atmosphärische Quellen gelieferten Stickstoffs anbetrifft, so kommen wir auf keine grossen Ziffern. Noch unermittelt ist, ob der Verdampfungsprocess des Wassers an der Erdoberfläche oder ob die directe Oxydation des atmosphärischen (und des im Ammoniak enthaltenen) Stickstoffs eine grössere Menge von Salpetersäure liefert. Es ist auch noch nicht genügend das Verhältniss zwischen dem Ammon- und Salpetersäuregehalte der Atmosphäre festgestellt.

II.

Periodische Bestimmungen des Gehaltes verschiedener Wasserquellen Basels an Salpetersäure (N_2O_5), in Nitratform in den Wassern enthalten.

Der Gehalt ist auf ein Liter Wasser berechnet, in Grammen ausgedrückt.

Nro.	Name des Wassers	Mini-	u. Maxi-	Septb.	30.	7. Dec.	Febr.	Juni	Art des Wassers
		mal-	mal-	1870	Novbr.	1870	1871	1871	
		l. Gramm. ausgedr.	Gramme	Gramme	Gramme	Gramme	Gramme	Gramme	
1	Pumpwerk Kleinbasels	0,0015	0,0158	0,0158	0,0015	0,0064	0,0022	0,0110	Grundwasser Kleinbasels
2	Lochbrunnen am St. Allan Rheinquai	0,0444	0,1540	0,0570	0,0444	0,0523	0,1144	0,1540	
3	Goldquelle Steinen-vorstadt	0,0247	0,0862	0,0578	0,0247	0,0259	0,0862	0,0801	do.
4	öff. Brunnen Marktpl.	0,1155	0,3432	0,1155	0,1581	0,1778	0,3432	0,2420	do.
5	Lochbrunnen Sattelg.	0,1062	0,2618	0,1218	0,1605	0,1062	0,2371	0,2618	do.
6	Lochbr. b. Stadthause	0,1250	0,4004	0,1250	0,1976	0,1926	0,4004	0,3018	do.
7	Lochbr. a. Gerberberg	0,0741	0,2490	0,1293	0,0741	0,0825	0,2420	0,2490	do.
8	öffentlicher Brunnen Holbeinplatz	0,0116	0,0444	0,0260	0,0121	0,0116	0,0444	0,0431	unrein. Quellwasser von auswärts
9	Riehenquellwasser	0,0012	0,0125	0,0125	0,0012	0,0034	0,0035	0,0031	
10	Grellingerwasser	0,0010	0,0173	0,0173	Octbr. 0,0012	0,0010	0,0022	0,0026	reine Quellwasser von auswärts
11	öffentlicher Brunnen Binningerstrasse	0,0321	0,1544	0,0516	0,0321	0,0336	0,1544	0,1188	
									verunreinigt. Quellwasser v. auswärts.

Die Resultate früherer Untersuchungen finden sich in der früheren Abhandlung (dies. Journ. [2] Bd. 1) verzeichnet. Der Minimalgehalt und der Maximalgehalt an Salpetersäure eines Liters der verschiedenen Wasser stellen sich nun so heraus:

	Minimalgehalt	Maximalgehalt
	Gramme	Gramme
Grundwasser Kleinbasels	0,0015	0,0412
Grundwasser Grossbasels	0,0129	0,4004
Reine Quellwasser von auswärts	0,0010	0,0444
Verunreinigtes Quellwasser	0,0321	0,1544

Anmerkung: Das Wasser des Dorfbrunnens (Quellwasser) in Beckenried am Vierwaldstättersee enthielt am 12. October 1870 in 1 Liter auch nur 0,0010 Gramme Salpetersäure. Das in einiger Entfernung vom Dorfe geschöpfte Seewasser enthielt 0,0022 Gramme.

III.

Nachträgliche Bemerkungen zur Bestimmung der Salpetersäure nach der verbesserten Marx'schen Methode.

Auf einen Punkt muss ich, veranlasst durch Nachfragen, welche mir gerade während des Niederschreibens dieser Abhandlung zugekommen sind, in erster Linie nochmals ganz besonders aufmerksam machen, obgleich schon Herr Prof. Marx in seiner Abhandlung „über die Bestimmung der Salpetersäure in Brunnenwassern“, siehe z. B. Zeitschrift für analytische Chemie von R. Fresenius, VII. Jahrgang 1868, S. 412, denselben genügend hervorgehoben hat. Es heisst nämlich dort: „Mehr als 5—6 Milligramme Salpetersäure sollen nicht zugegen sein, weil sonst die Flüssigkeit durch die Oxydationsproducte des Indigos zu stark gefärbt wird, so dass die Endreaction dadurch an Schärfe verliert.“

Bei atmosphärischem Wasser hat man, bei Anwendung von 100 Cc. zur Titration, noch lange nicht diesen Gehalt an Salpetersäure, bei guten Quellwassern oder reinem Grund-

wasser auch nicht, aber bei inficirtem Quell- und Grundwasser.

Enthält ein solches, wie z. B. manches Sodwasser Basels, in 100 Cc. 40 Mgrm. Salpetersäure, so stellt sich erwähnter Uebelstand unfehlbar ein. In einem solchen Falle verdünnt man z. B. 100 Cc. des Wassers auf 1 Liter mit Hülfe von destillirtem Wasser. Enthält dieses nur Spuren von Ammonnitrat, so fallen dieselben nicht in Betracht, enthält es aber mehr davon, so muss der Gehalt desselben an Salpetersäure, resp. Nitrat, vor der Anwendung bestimmt worden sein und nach der Titration von 100 Cc. des damit verdünnten Sodwassers muss dieser Gehalt in Rechnung gezogen werden. Die Methode lässt sich also nicht nur bei den an Salpetersäure armen atmosphärischen Niederschlägen, sondern auch bei jedem noch so salpetersäurereichen Wasser anwenden, vorausgesetzt, dass dieses gehörig verdünnt worden war. Zehnfache Verdünnung mag fast immer ausreichen.

Mit reiner verdünnter Salpetersäure, mit reinen Nitratlösungen, mit atmosphärischem Wasser, mit reinen Quellwassern, Sodwassern und Flusswassern erhält man unstreitig ganz genaue Resultate. Ob vielleicht hie und da die Anwesenheit gewisser verunreinigender Bestandtheile in Sodwassern und in Grundwasser unter städtischem Terrain einen Einfluss auf die Schärfe der Bestimmung ausübt, lasse ich einstweilen unentschieden, doch möchte auch hier dasselbe gelten, was ich schon bei Gelegenheit meiner Notiz „über eine die Jodstärkereaction maskirende Eigenschaft gewisser unorganischer Substanzen“, siehe Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel, Jahrg. 1863, und Poggendorff's Annalen 1863 119, 57. gesagt habe, und was schon viele Andere vor und nach mir ausgesprochen haben, werden doch sicher alle chemischen Reactionen durch Anwesenheit bestimmter Stoffe beeinflusst.

Wenn aber auch eine Beeinflussung der Salpetersäurebestimmung, resp. der Zerstörungsweise (Oxydation) des Indigos durch die Salpetersäure, stattfinden sollte, so verliert deshalb die Methode ihren praktischen Werth nicht;

namentlich für zahlreiche und periodische Wasseruntersuchungen bietet diese Methode eine grosse Erleichterung gegenüber allen anderen bisher in Vorschlag gebrachten Methoden, so genau diese auch sein mögen, und wenn bei diesen auch gar keine Maskirung durch anwesende Stoffe stattfinden sollte. Ob in einem stark inficirten Wasser 0,256 Gramme oder in Folge Beeinflussung anwesender Stoffe unorganischer oder organischer Natur sogar nur 0,250 Gramme Salpetersäure sollten gefunden werden, so wird doch das Urtheil des Experten über das Maass der Verunreinigung in beiden Fällen gleich lauten. Indessen werde ich erst noch Versuche anstellen, um definitiv zu entscheiden, ob eine Maskirung hie und da stattfindet oder nicht.

Seit Publikation meiner Arbeit über diese Bestimmungsmethode der Salpetersäure ist diese auch von Herrn A. Scheurer-Kestner in Thann, im Auftrage des Comité de Chimie der Société industrielle von Mühlhausen geprüft worden und Herr Scheurer ist zu Resultaten gelangt, welche mit den meinigen übereinstimmen. Ich verweise auf seinen Bericht im Bulletin der société industrielle Juni 1870, S. 324. Herr Scheurer bemerkt dort hinsichtlich des Einflusses der salpetrigen Säure: „l'auteur fait remarquer avec raison, qu'en opérant ainsi les nitrites agissent sur l'indigo en même temps et de la même manière que les nitrates.“ Herr Dr. Hugo Trommsdorf hingegen behauptet in seinen Nachträgen zu den Untersuchungsmethoden für eine Statistik des Wassers, Zeitschr. anal. Chem. Jahrg. 9, 157, dass die Nitrite die Indigolösung nicht zerstörten, indem er sich auf Versuche mit einer Lösung von salpetrigsaurem Silber stützt. Was mich anbetrifft, so möchte ich bloz an die bekannte Nitritreaction von Schönbein mit Jodkaliumstärkekleister und etwas Säurezusatz erinnern, wo doch gerade der Beweis geleistet ist, dass die salpetrige Säure bei grosser Verdünnung noch lebhafter das Kalium des Jodkaliums zu oxydiren im Stande ist wie die Salpetersäure. Indessen werde ich diesem Gegenstande meine Aufmerksamkeit zuwenden und baldmög-

lichst mit verschiedenartigen Nitriten nähere Versuche anstellen. Für unsere Statistik der Wasser und der atmosphärischen Niederschläge hat dieser Punkt keine so grosse Bedeutung. Bei den ökonomisch und industriell angewendeten Wassern kann man, wie ich das in meiner Arbeit (siehe Verhandlungen der Basler naturforschenden Gesellschaft 1887, IV. Theil, 4. Heft) „über die chemische Beschaffenheit von Basels Grund-, Bach-, Fluss- und Quellwasser“ schon ausgesprochen habe, in fast allen Fällen, wo es sich um ein durch den Chemiker zu untersuchendes Wasser handelt, die besondere quantitative Bestimmung der salpetrigen Säure weglassen und ihre Beeinflussung der Salpetersäurebestimmung kann man ausser Acht lassen. In guten Quellwassern sind nur Spuren oder höchst unbedeutende Mengen von salpetriger Säure enthalten, während Salpetersäure ein normaler Bestandtheil ist. Erhält man mehr als spurenweise Reaction auf Nitrit, so ist das Wasser zum Genusse untauglich. Ob nun einige Milligramme mehr oder weniger davon in 1 Liter Wasser enthalten sind, darauf kommt es nicht an, salpetrige Säure ist überhaupt ein veränderliches Zwischenoxydationsproduct zwischen dem Stickstoffe des Fäulnissproductes Ammoniak, dem Stickstoffe organischer Substanzen und anderseits der Salpetersäure. Für wissenschaftlich-analytische Wasseruntersuchungen muss allerdings der Quantitätsbestimmung der salpetrigen Säure die gleiche Aufmerksamkeit wie derjenigen jedes anderen Bestandtheiles des Wassers geschenkt werden und ihr Einfluss auf die Bestimmung der Salpetersäure muss berücksichtigt werden.

Zu meinen früheren Versuchen hatte ich absichtlich ein destillirtes Wasser des Laboratoriums mit grösserem Ammonitratgehalte herausgegriffen, um zu zeigen, wie auch in einem solchen Falle mit Leichtigkeit durch Berechnung der Einfluss der salpetrigen Säure auf das Resultat zu corrigiren ist; lag es doch in meiner Absicht, die Methode Jedem zugänglich zu machen, damit überall, wo auch kein eigentliches chemisches Laboratorium existirt, Wasseruntersuchungen vorgenommen werden können. Seit-

Schützenberger: Ueber Platinverbindungen. 159

her habe ich öfters destillirtes Wasser angewendet, das nur eine geringe Menge oder nur Spuren Ammonitrat enthielt, so in den letzten Tagen bei der Untersuchung von Sodwassern zu deren Verdünnung eines, welches in 1 Liter 0,0011 Gramme Salpetersäure, resp. 0,0016 Gramme Ammonitrat enthielt.

Vielleicht gelingt es mir noch, die einzig etwas lästige Schwefelsäure durch eine andere geeignete Säure ersetzen zu können.

Basel, Anfangs Juli 1871.

Ueber eine neue Classe von Platinverbindungen;

von

P. Schützenberger.

(Aus Ann. ch. phys. [4] 21, 350.)

Leitet man einen trockenen Strom der bereits vorher gemischten Gase: Chlor und Kohlenoxyd durch eine Glasröhre, welche Platinmohr enthält, während gleichzeitig der Theil des Rohres, in dem sich das Metall befindet, vermittelt einer Gaslampe auf 300—400° erhitzt wird, so beobachtet man die Bildung beträchtlicher Mengen von Chlorkohlenoxyd, leicht kenntlich durch seinen Geruch und seine charakteristischen Eigenschaften (Zersetzung in Salzsäure und Kohlensäure durch Wasser, Bildung von Chlorkohlensäureäther mit absolutem Alkohol). Gleichzeitig sublimirt in die kalten Theile der Röhre ein gelber fester Körper, der Platin enthält. Dieses Product wird durch den Gasstrom fortgeführt und setzt sich in Form gelber Flocken auf dem kalten hinteren Theil der Röhre ab, sowie auch in dem tubulirten Ballon, welcher mit ihr verbunden ist. Arbeitet man unter diesen Bedingungen, so ist es unmöglich, die Einwirkung des Gases auf das Platin völlig auszubeuten. In Folge der zu hohen Tem-

160 Schützenberger: Ueber eine neue Classe

peratur, auf welche das Metall durch die Gasflamme gebracht wird, zieht es sich zu einer compacteren Masse zusammen und wird nicht mehr angegriffen, auch ist die Ausbeute gering.

Man gelangt zu viel vortheilhafteren Resultaten in Bezug auf Ausbeute und Leitung der Operation, wenn man den ursprünglichen Versuch in folgender Weise abändert.

Ein gerades etwas starkes Glasrohr von ungefähr 1 Meter Länge und 1—1,5 Centimeter Durchmesser wird mittelst Korkstopfen in einem horizontalen 30 Centimeter langen Oelbade befestigt, welches seitliche Tubulaturen besitzt. Der im Oelbade befindliche Theil der Röhre enthält zwischen zwei Asbestpfropfen Platinschwamm. Der hintere Theil der Röhre, welcher etwa in einer Länge von 50 Centimeter aus dem Bade hervorragt, ist mit einer kleinen Waschflasche verbunden, welche ein Rohr trägt, um den Ueberschuss von Chlor ins Freie zu führen. Der vordere Theil ist 2—3 Centimeter lang und communicirt mit den Apparaten, in welchen Chlor und Kohlenoxyd entwickelt werden.

Man erhitzt das Oelbad auf 240—250°. (Diese Temperatur bedingt, wie die Erfahrung gezeigt hat, den Erfolg: bei 200° bildet sich fast nichts und durch Heraufgehen bis auf 300° wird die Ausbeute nicht vermehrt.) Ich beginne damit, Chlor allein zuzuführen, bis nichts mehr absorbiert wird. Bei diesen Temperaturverhältnissen bildet sich nur Platinchlorür (PtCl_2 ; $\text{Pt} = 197$).¹⁾ Es genügt dann den Chlorstrom zu unterbrechen und ihn durch einen Strom von Kohlenoxyd zu ersetzen. Man kann sich nach Belieben des reinen, aus seiner Lösung in Kupferchlorür entwickelten und mit Kalilauge gewaschenen Kohlenoxyds bedienen oder des Gemenges gleicher Volumina Kohlen-säure und Kohlenoxyd, welches man durch Zersetzung von Oxalsäure mit Schwefelsäure erhält; ja es ist sogar vortheil-

¹⁾ Im Original steht zwar „perchlorure de platine“, es muss dies jedoch, wie schon aus der Formel hervorgeht, ein Druckfehler sein.

hafter, dieses Gemenge anzuwenden, indem die Kohlensäure die Rolle eines indifferenten Gases spielt und die Fortführung der entstehenden Dämpfe der Platinverbindung erleichtert. Auf diese Weise gelingt es leicht, in einer Stunde etwa 20 Grm. des festen Körpers zu erhalten, welcher in Gestalt hellgelber Nadeln, gelber Krusten mit krystallinischer Textur und in den entferntesten Theilen in Form gelber Flocken die inneren Seitenwände des Rohres bedeckt. In dem dicht am Oelbade befindlichen Theile ist der Körper sogar völlig geschmolzen und bildet einen rothen durchscheinenden Ring, der beim Erkalten zu einer gelben krystallinischen Kruste erstarrt, welche sich leicht abnehmen lässt. Hat man am Anfang den Chlorstrom lange genug unterhalten, so gelingt es, die ganze Masse des Platins in einer Operation in die gelbe Verbindung überzuführen. Bleibt unangegriffenes Platin zurück, so kann man dieselbe Reihe von Operationen (successive Einwirkung des Chlors und des Kohlenoxyds bei 250°) von Neuem beginnen, nachdem man das Product der ersten Darstellung entfernt hat. Der so erhaltene feste Körper muss sorgfältig vor Feuchtigkeit geschützt werden, die geringste Spur Wasser genügt, um ihn unter Abscheidung metallischen Platins zu schwärzen. Das Wasser zersetzt ihn unmittelbar in der Kälte und unter Aufbrausen in Salzsäure, Kohlensäure und Platin (sehr fein vertheiltes Platinschwarz, welches 2—3 p.C. Chlor zurückhält).

Die Zahlen, welche das verschiedenen Darstellungen entstammende Rohproduct bei der Analyse gab, sind nicht constant, ebenso wenig für Platin wie für Kohlenstoff und Chlor, sie variiren zwischen 61 und 62,3 p.C. für Platin, 4,92 und 6,01 p.C. für Kohlenstoff, 22,62 und 23,81 für Chlor. Auch der Schmelzpunkt schwankt zwischen 130 und 150°.

Ausserdem erkennt man beim Besehen, dass die Masse nicht homogen ist, denn man findet neben deutlich gelben auch ganz farblose Krystalle. Endlich liefert die Rohsubstanz, in einer Röhre auf 150° erhitzt, am Anfang ein nicht sehr reichliches Sublimat von farblosen Nadeln, was

162 Schützenberger: Ueber eine neue Classe

sich mit der Dauer des Erhitzens nicht vermehrt. Aus diesen Beobachtungen folgt, dass das unter den vorher beschriebenen Bedingungen erhaltene Product ein Gemenge von mindestens zwei deutlich verschiedenen Körpern ist.

Zur Unterstützung dieser Ansicht gebe ich im Folgenden eine Anzahl mit diesem Rohproduct angestellter Analysen. Dieselben beziehen sich auf die Producte verschiedener Darstellungen.

Das Platin bestimmt man sehr genau auf folgende Weise: In einen tarirten Platintiegel bringt man ein bekanntes Gewicht der mit Ausschluss von Feuchtigkeit abgewogenen Substanz, fügt Wasser und etwas Ammoniak zu, verdampft vorsichtig zur Trockne und glüht. Das Chlor bestimmt man entweder mittelst Kalk (nach dem gewöhnlichen Verfahren der Chlorbestimmung in organischen Verbindungen), oder indem man den Körper durch ammoniakalisches Wasser zersetzt, zur Trennung vom Platin filtrirt und mit Silbernitrat fällt.

Es lieferten:

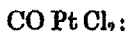
1)	1,3025	Grm. Substanz	1,258	Grm.	AgCl
2)	0,448	„	0,278	„	Pt
3)	0,812	„	0,500	„	Pt
4)	1,433	„	1,317	„	AgCl
5)	1,433	„	0,888	„	Pt
6)	1,0135	„	0,194	„	CO ₂
7)	2,0878	„	1,302	„	Pt
8)	0,9045	„	0,1635	„	CO ₂
9)	0,611	„	0,130	„	CO ₂
10)	0,356	„	0,221	„	Pt
11)	1,3765	„	0,300	„	CO ₂
12)	1,1755	„	0,726	„	Pt
13)	1,195	„	0,741	„	Pt
14)	0,7475	„	0,456	„	Pt
15)	1,524	„	0,386	„	CO ₂
16)	1,362	„	0,888	„	Pt
17)	1,347	„	0,280	„	CO ₂
18)	1,9715	„	1,209	„	Pt
19)	1,140	„	0,702	„	Pt
20)	0,7115	„	0,6615	„	AgCl

oder in Procenten:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Pt	—	62,05	61,57	—	61,96	—	62,36	—
Cl	23,81	—	—	22,62	—	—	—	—
C	—	—	—	—	—	5,22	—	4,92
	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.
Pt	—	62,08	—	61,84	62,00	61,00	—	61,52
Cl	—	—	—	—	—	—	—	—
C	5,8	—	5,94	—	—	—	6,01	—
		17.	18.	19.	20.			
Pt		—	61,32	61,58	—			
Cl		—	—	—	23,00			
C		5,44	—	—	—			

Das Verfahren der Platinbestimmung ist so einfach und genau, dass man den verhältnissmässig geringen Unterschied von 1 p.C. zwischen den Analysen, welche den geringsten und denen, welche den höchsten Platingehalt ergaben, nicht Fehlern zuschreiben kann. Für den Kohlenstoff sind die Abweichungen ebenso merklich: 4,92 bis 6,01 p.C. Nimmt man endlich für das Platin die Zahlen 62 und 61,5, welche am häufigsten vorkommen, oder das Mittel daraus als genau an, so gelingt es doch nicht, eine rationelle Formel aufzustellen, welche Chlor, Platin und Kohlenoxyd, oder vielmehr Platinchlorür und Kohlenoxyd enthält. Die Darstellungsweise beweist unzweifelhaft, dass die Verbindung nur diese beiden Körper enthalten kann, und ich habe ausserdem direct constatirt, dass sie sich durch die Einwirkung von Platinchlorür auf Kohlenoxyd oder auch von Phosgen gas auf Platin bildet. Die vorstehenden Analysen zeigen alle, dass Platin und Chlor im Verhältniss 197 (Pt) : 71 (Cl₂) stehen. Fasst man alles zusammen, so muss man unzweifelhaft das platinhaltige Product für eine Verbindung von CO mit Pt + Cl₂ halten.

Die einfachste Formel würde also sein:



sie verlangt 66,55 p.C. Pt, 23,90 p.C. Cl, 4,05 p.C. C. Die Verbindung C₂O₂PtCl₂ erfordert 60,80 p.C. Pt, 21,91 p.C. Cl und 7,40 p.C. C.

164 Schützenberger: Ueber eine neue Classe

Die complicirtere Formel $C_3O_3Pt_2Cl_4$, welche eine Verbindung der beiden vorigen Körper darstellt, erfordert 63,5 p.C. Pt, 22,9 p.C. Cl und 5,8 p.C. C.

Die Mehrzahl der Resultate der oben angeführten Analysen nähert sich diesen letzten Zahlen bedeutend, ohne jedoch eine hinreichend genaue Uebereinstimmung damit aufzuweisen.

Von der Ueberzeugung ausgehend, ein Gemenge zweier verschieden zusammengesetzter Körper unter Händen zu haben, versuchte ich, sie durch Auflösungsmittel zu trennen.

Die einzige Flüssigkeit, welche mir gute Resultate gegeben hat, ist trockener, bei 76° siedender Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4). Bei Siedehitze löst sich die Platinverbindung darin auf und scheidet sich beim Erkalten in feinen gelben Nadeln fast vollständig wieder aus. Man decantirt das über den Krystallen stehende Lösungsmittel und verjagt den noch anhängenden Chlorkohlenstoff durch einen Strom trockener Kohlensäure unter Erwärmen auf 50° .

Das aus einem ersten Auszuge erhaltene krystallisirte Product wurde analysirt, es lieferten

- 1) 0,663 Grm. Substanz 0,6175 Grm. AgCl und 0,421 Grm. Pt.
- 2) 1,269 „ „ 0,250 „ CO_2
- 3) 1,1885 „ „ 0,757 „ Pt.

oder in Procenten:

	I.	II.	III.
Pt	63,5	—	63,7
Cl	22,9	—	—
C	—	5,3	—

Diese Resultate stimmen mit der Formel $C_3O_3Pt_2Cl_4$ überein.

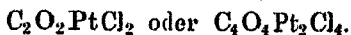
Hat man die rohe Masse zwei- bis dreimal mit siedendem Chlorkohlenstoff ausgezogen, so vermindert sich die Menge der beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle, und man erkennt leicht, dass der Rückstand aus einem Körper besteht, welcher geringere Löslichkeit besitzt als der erstere. In der That lieferten die aus den letzten Auszügen stammenden Krystalle folgende Zahlen:

1,035 Grm. Substanz gaben 0,953 Grm. AgCl und 0,63 Grm. Pt.
oder in Procenten:

Pt = 60,87

Cl = 22,7

Diese Resultate führen zu der Formel



Danach wäre das Rohproduct ein Gemenge der beiden Verbindungen $C_2O_2PtCl_2$ und $C_3O_3Pt_2Cl_4$ in etwas wechselnden Verhältnissen.

Die folgenden Versuche lassen keinen Zweifel über die Richtigkeit dieser Schlüsse:

1) Erhitzt man das Rohproduct (im Mittel 61,8 p.C. Pt, 5,8 p.C. C enthaltend und bei 135° schmelzend) in einem Proberöhrchen, welches mit einem Entbindungsrohr versehen ist, auf $250-260^\circ$, so entwickelt sich unter Aufbrausen reines Kohlenoxyd. Die orangeroth durchsichtige Flüssigkeit, welche nach Aufhören der Gasentwicklung hinterbleibt, erstarrt beim Erkalten zu einer goldgelben Krystallmasse, die aus langen, schönen Nadeln besteht. Das neue Product schmilzt bei 194° und lässt sich in langen, schönen, orangegelben Nadeln sublimirt erhalten, wenn man es in einem Strom trockener Kohlensäure auf 250° erhitzt. Bei einer Temperatur von $300-400^\circ$ zersetzt es sich unter Entwicklung von Phosgen gas und mit Hinterlassung metallischen Platins. Wasser zersetzt es in Salzsäure, Kohlensäure und Platin schwarz. Diese letzte Eigenschaft kommt übrigens allen Verbindungen dieser Art zu. Um das Erhitzungsproduct rein zu erhalten, muss man das in dem Apparate zurückbleibende freie Kohlenoxyd durch einen Kohlensäurestrom sorgfältig entfernen und die Verbindung in diesem Strome sublimiren; anderenfalls würde es beim Erkalten wieder Kohlenoxyd aufnehmen. Das so gereinigte Product wurde analysirt:

1) 1,408 Grm. Substanz lieferten 0,933 Grm. Pt.

2) 1,320 " " " 0,210 " CO_2

oder in Procenten:

	I.	II.
Pt	66,2	—
C	—	4,34

166 Schützenberger: Ueber eine neue Classe

Diese Resultate führen zu der Formel:



Lässt man in der Kohlenoxydatmosphäre erkalten, anstatt das nach der Zersetzung durch die Hitze in der Röhre hinterbleibende Kohlenoxyd zu entfernen, so findet man Zahlen, welche zwischen COPtCl_2 und $\text{C}_3\text{O}_3\text{Pt}_2\text{Cl}_4$ in der Mitte liegen. So lieferten von einer derartigen Substanz 0,5745 Grm. 0,3766 Grm. Pt, entspr. 65,55 p.C. Pt.

2) Dasselbe Rohproduct (Schmelzpunkt 135°) wurde während einer Stunde in einem Strome reinen Kohlenoxyds auf einer Temperatur von 150° erhalten. Das Gas war in merklicher Menge absorhirt worden. Die anfangs orangefarbene Flüssigkeit hatte eine blassgelbe Färbung angenommen und erstarrte beim Erkalten zu einer Masse fast farbloser langer Nadeln, während gleichzeitig weisse Nadeln sublimirten. So verändert schmilzt der Körper bei 142° und giebt folgende analytische Daten:

- 1) 1,0194 Grm. Substanz lieferten 0,620 Grm. Pt
 2) 1,3935 " " " 0,364 " CO_2

oder in Procenten:

	I.	II.
Pt	60,81	—
C	—	7,11

Zahlen, welche mit der Formel $\text{C}_2\text{O}_2\text{PtCl}_2$ übereinstimmen.

Diese Versuche beweisen die Existenz der beiden Verbindungen COPtCl_2 und $\text{C}_2\text{O}_2\text{PtCl}_2$, von denen ich in meiner ersten, der Akademie der Wissenschaften vor zwei Jahren vorgelegten Notiz noch nicht gesprochen hatte. Ich schlage für dieselben die Namen Carbonylchlorplatinit und Dicarbonylchlorplatinit vor. Es ist leicht, die eine in die andere überzuführen. Indem man die erstere bei 150° mit Kohlenoxyd sättigt, erhält man die zweite, und diese wiederum verliert, in einem indifferenten Gasstrome auf 250° erhitzt, CO und liefert die erste.

Die intermediäre Verbindung $\text{C}_3\text{O}_3\text{Pt}_2\text{Cl}_4$, hervorgehend aus der Vereinigung eines Molecüls Carbonyl-

platinchlorür mit einem Molecül Dicarbylplatinchlorür bildet sich in beträchtlicher Menge, wenn man eine der vorigen Verbindungen bei 250° in einem Kohlenoxydstrome sublimirt oder wenn man dieses Gas über Platinchlorür (PtCl_2) leitet, welches auf 250° erhitzt ist. Man kann diese Verbindung nicht als ein Gemenge der beiden vorigen Körper betrachten, wenn man berücksichtigt, dass ihr Schmelzpunkt (etwa 130°) niedriger ist, als der von CO Pt Cl_2 (195°) und der von $\text{C}_2\text{O}_2\text{Pt Cl}_2$ (142°).

Wird $\text{C}_2\text{O}_2\text{Pt Cl}_2$ anhaltend auf einer Temperatur von 210° erhalten, so verliert es Kohlenoxyd und der Schmelzpunkt wird auf 130° erniedrigt.

CO Pt Cl_2 wurde in einem Strome reinen Kohlenoxyds bei 240° sublimirt; 0,900 Grm. Substanz davon lieferten bei der Analyse 0,559 Grm. Pt, oder 62,11 p.C. Pt, eine Zahl, welche sich auf ein Gemenge von vorherrschendem $\text{C}_3\text{O}_3\text{Pt}_2\text{Cl}_4$ mit $\text{C}_2\text{O}_2\text{Pt Cl}_2$ bezieht, wie alle die Zahlen, welche das Product der Einwirkung von CO auf PtCl_2 bei 250° liefert. Unter keiner der oben erwähnten Bedingungen erhält man den Körper $\text{C}_3\text{O}_3\text{Pt}_2\text{Cl}_4$ in reinem Zustande, aber wir haben bereits gesehen, dass es gelingt, ihn vermittelt Chlorkohlenstoffs zu isoliren, wenn man die Krystalle aus den ersten Auszügen sammelt. Seiner Zusammensetzung nach kann man diesen Körper Sesquicarbonylchlorplatinit nennen.

Fassen wir endlich Alles zusammen, so sehen wir, dass man drei Verbindungen von Kohlenoxyd mit Platinchlorür erhalten kann, je nach den Bedingungen, unter welchen man arbeitet, durch Veränderung der Temperatur und durch Anwendung bald einer Kohlenoxydatmosphäre, bald eines einwirkungslosen Gases, nämlich:

CO Pt Cl_2 Carbonylchlorplatinit

$\text{C}_2\text{O}_2\text{Pt Cl}_2$ Dicarbylchlorplatinit

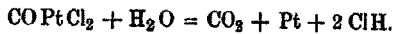
$\text{C}_3\text{O}_3\text{Pt}_2\text{Cl}_4$ Sesquicarbonylchlorplatinit.

Carbonylchlorplatinit, CO Pt Cl_2 . — Fester, goldgelber oder orangegelber Körper, bei 195° zu einer orangerothen durchsichtigen Flüssigkeit schmelzend, bei 240°

168 Schützenberger: Ueber eine neue Classe

in einem Kohlensäurestrom in Gestalt langer goldgelber Nadeln sublimirend.

Wasser zersetzt ihn in der Kälte in Salzsäure, Kohlensäure und Platin,

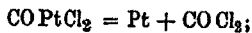


Das als Platinschwarz gefällte Platin beträgt jedoch nur etwa 50 p.C. des Gewichtes der angewandten Substanz, wie sich aus folgenden Zahlen ergibt:

Substanz = 0,742 Grm., durch Wasser gefälltes Pt = 0,365 Grm.,
Gesamtmenge des Pt = 0,495 Grm. oder in Procenten:
durch Wasser gefälltes Pt = 49,1
Gesamtplatin = 66,6.

Die von dem durch Wasser gefällten Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit ist farblos; ein geringer Theil des Platins, welches sie noch enthält, ist durch Schwefelwasserstoff fällbar; ein anderer Theil kann nur durch Verdampfen und Glühen des Rückstandes erhalten werden. Die Einwirkung des Wassers ist also viel complicirter, als es die obige Gleichung angiebt, die nur die hauptsächliche Zersetzung ausdrückt.

Alkohol zersetzt die Verbindung unter Abscheidung freien Platins und Bildung von Chlorkohlensäureäther. Bei hoher Temperatur (300—400°) zersetzt sie sich nach folgender Gleichung:



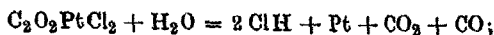
gleichzeitig sublimirt ein Theil der Substanz.

Chlorkohlenstoff (CCl_4) löst sie in der Hitze auf und scheidet sie beim Erkalten in Nadeln wieder aus.

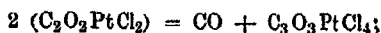
Ich stelle diese Verbindung dar, indem ich das Rohproduct der Einwirkung von CO auf PtCl_2 bei 250°, in einem langsamen Kohlensäurestrom auf 250° erhitze.

Dicarbonylplatinchlorür oder Dicarbonylchlorplatinit, $\text{C}_2\text{O}_2\text{PtCl}_2$. — Fester Körper in grösseren Mengen hellgelb erscheinend, sublimirt fast farblos; schmilzt bei 142° zu einer gelben durchsichtigen Flüssigkeit, die zu einer aus schönen, langen Nadeln bestehenden Krystallmasse erstarrt. Sublimirt bei 150° in einem

Kohlenoxydstrome langsam in weissen Nadeln. Die Feuchtigkeit des Gases schwärzt ihn augenblicklich unter Ausscheidung von Platin. Wasser zersetzt ihn in Salzsäure, Platin, Kohlensäure und Kohlenoxyd:



bei 210° verliert er Kohlenoxyd, der Schmelzpunkt sinkt und man erhält die intermediäre Verbindung

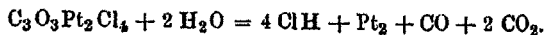


in einem Strom trockenen Chlorgases auf 150° erhitzt giebt er Chlorkohlenoxyd aus, und es hinterbleibt eine dunkelrothe Flüssigkeit, die erst gegen 120° zu einer durchscheinenden amorphen rothen Masse erstarrt. Dieses Product ergab:

66,4 p.C. Pt
22,4 p.C. Cl

und stellt ein isomeres oder polymeres Carbonylchlorplatinit dar.

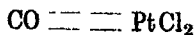
Sesquicarbonylchlorplatinit, $\text{C}_3\text{O}_3\text{Pt}_2\text{Cl}_4$. — Orange-gelber fester Körper, Schmelzpunkt 130° . Bei 250° verliert er CO und verwandelt sich in CO PtCl_2 . Wasser und Alkohol zersetzen ihn unter Ausscheidung von Platin. Im ersten Falle kann die Reaction durch folgende Gleichung dargestellt werden:



Es ist bemerkenswerth, dass die Verbindungen $\text{C}_2\text{O}_2\text{PtCl}_2$ und $\text{C}_3\text{O}_3\text{Pt}_2\text{Cl}_4$, welche beide ein Bestreben zeigen, unter Einfluss der Wärme CO zu verlieren und in die beständigeere Verbindung CO PtCl_2 überzugehen, in Gegenwart einer Kohlenoxydatmosphäre beständig sind, selbst bei den Temperaturen, bei welchen sie sich in Gegenwart eines indifferenten Gases zersetzen. Diese Resultate stimmen mit den allgemeinen Dissociationserscheinungen überein. Von der Constitution dieser Körper kann man sich mit Hilfe der Atomigkeitstheorie leicht Rechenschaft geben.

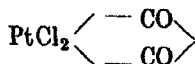
170 Schützenberger: Ueber Platinverbindungen.

Das Platinchlorür ist zweiatomig und kann zwei Affinitäten des Kohlenoxydes sättigen, so dass die beständigere Verbindung

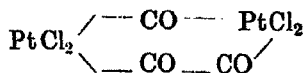


entsteht.

Beim Dicarbonylchlorplatinit muss man annehmen, dass die beiden Affinitäten des PtCl_2 durch je eine Affinität der beiden CO gesättigt sind und dass die übrig bleibenden beiden Affinitäten der CO-Atome sich einander neutralisiren:



Für die intermediäre Verbindung, Sesquicarbonylchlorplatinit endlich hätte man:



Nachdem ich durch entscheidende Versuche die Zusammensetzung der Verbindungen des Kohlenoxydes mit dem Platinchlorür dargethan, habe ich mir vorgenommen, die Derivate dieser Körper zum Gegenstand ferneren Studiums und einer späteren Abhandlung zu machen.

Während meiner Untersuchungen habe ich Gelegenheit gehabt, eine noch nicht beschriebene Verbindung von Platinchlorid mit Alkohol zu studiren, welche man erhält, wenn man eine Lösung von Platinchlorid in absolutem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet. Zur vollständigen Austrocknung muss man während 10 bis 15 Tage in einem fast völlig trockenen Vacuum stehen lassen. Es resultirt eine röthlichgelbe krystallinische Masse, die äusserst zerfliesslich ist und sich schon bei 50° zu zersetzen beginnt.

Der Analyse unterworfen ergab sie Zahlen, welche zu der Formel $\text{PtCl}_4, 2 \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ führen:

- 1) 0,581 Grm. Subst. lieferten 0,242 Grm. CO_2 u. 0,162 Grm. H_2O
- 2) 0,656 " " " 0,296 " Pt
- 3) 0,632 " " " 0,855 " AgCl

oder in Procenten:

	Ber.	Gef.		
		I.	II.	III.
Pt =	45,7	—	45,1	—
C =	11,16	11,35	—	—
H =	2,78	3,09	—	—
Cl =	32,94	—	—	33,7.

Ueber ein fossiles, vielleicht der Bernsteinflora angehöriges Harz.¹⁾

von

H. Spirgatis in Königsberg.

Unter den Arbeitern, welche an der preussischen Ostseeküste den Bernstein zu Tage fördern, geht seit lange das Gerücht, dass dieses Fossil bisweilen in noch weichem, „unreifem Zustande“ angetroffen werde. Da es jedoch nie einem Sammler gelingen wollte, sich diesen sogenannten „unreifen“ Bernstein zu verschaffen, oder ihn auch nur zu Gesicht zu bekommen, so wurde seine Existenz für eine Fabel gehalten, bis endlich im vergangenen Sommer Taucher der Bernsteinpächter-Firma Becker und Stantien ein etwa halbfauftgrosses Stück davon unfern Brüsterort, der Nordwestspitze des ostpreussischen Samlandes vom Grunde der Ostsee heraufholten.

Eine Probe dieses Fundes ist mir von Hrn. Dr. Berendt, dem durch seine vortrefflichen geologischen Karten Ostpreussens bekannten hiesigen Naturforscher, zur Verfügung gestellt worden, und ich erlaube mir in Nachfolgendem einige Mittheilungen über dieses für die hiesige Gegend recht interessante Fossil zu machen.

¹⁾ Aus den Berichten der k. Bayer. Akademie der Wissenschaften zu München, Mai, 1871.

172 Spirgatis: Ueber ein fossiles, vielleicht der

Dieser sogenannte unreife Bernstein zeigt in mehrfacher Beziehung und zwar namentlich hinsichtlich seiner physikalischen Merkmale und seines Verhaltens zu Lösungsmitteln eine gewisse Aehnlichkeit mit einem andern Erdharze, welches in der Braunkohle von Lattorf bei Bernburg vorkommt und ebenfalls für eine Art Bernstein gehalten wurde, bis Bergemann es genau untersuchte und unter dem Namen Krantzit vom Bernstein unterschied.¹⁾

Der sogenannte unreife Bernstein besteht nämlich, gerade wie Bergemann den Krantzit beschreibt, aus einer in dicken Stücken grünlichen, in dünneren licht-honiggelben, zum grössten Theil fast durchsichtigen Masse, welche von einer dünnen braunrothen bis gelblich-weissen undurchsichtigen Rinde umschlossen ist. Letztere ist spröde. Die Innenmasse dagegen, welcher allein meine Untersuchung gilt, ist namentlich in frischem Zustande so weich und von solchem Zusammenhange, dass sie leicht mit der Scheere zerschnitten werden kann. Dabei besitzt sie eine gewisse Elasticität, so dass Eindrücke mit dem Nagel nicht zurückbleiben, obgleich dieselbe nicht so beträchtlich ist, als etwa die des französischen fossilen Erdharzes oder des australischen Elaterits.

Beim Liegen an der Luft allmählig erhärtend und die Elasticität verlierend. Geruchlos; von 0,934 spec. Gewichte.

Für den Krantzit fand Bergemann das spezifische Gewicht 0,968.

Auch gegen Lösungsmittel verhält sich dieses Fossil, wie schon erwähnt, dem Krantzit ähnlich, nämlich fast indifferent.

Es ist in ätzenden Alkalien, Weingeist, Terpentinöl so gut wie unlöslich; Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Steinöl machen es zwar aufquellen, lösen es aber ebenfalls nicht. Benzol zieht eine Spur flüchtigen Oeles aus und Aether nimmt neben diesem eine kleine Menge Harz auf. Schwefelsäure verkohlt es.

Im lufttrockenen Zustande neben Schwefelsäure verliert es nicht an Gewicht. Einige Zeit einer Temperatur

¹⁾ Dies. Journ. 76, 65.

von 100° ausgesetzt, wird es spröde, färbt sich dunkel und nimmt durch Sauerstoffaufnahme an Gewicht zu. Aber erst über 300° beginnt es zu schmelzen und zersetzt sich in noch höherer Temperatur unter Entwicklung von Brenzöl und unter Zurücklassung von Kohle.

Der Krantzit beginnt dagegen nach Bergemann bereits bei 225° zu schmelzen und bildet bei 288° eine dünne Flüssigkeit.

An der Luft erhitzt, verbrennt das Brüsterorter Harz mit stark leuchtender, russender Flamme und unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruches, mit Hinterlassung von 0,33 p.C. Asche.

Es ist frei von Schwefel, enthält aber eine kleine, wahrscheinlich zufällige Menge Stickstoff, wie der Retinit, Bernstein und einige Asphaltarten.¹⁾

Bernsteinsäure konnte weder in dem ätherischen Auszuge des Harzes, noch unter seinen Sublimationsproducten nachgewiesen werden, während diese Säure in der etwa gleichen Quantität echten Bernsteins unter den Sublimationsproducten schon durch das Mikroskop mit unzweifelhafter Sicherheit erkannt werden konnte. Im Krantzit vermochte Bergemann ebenfalls keine Bernsteinsäure aufzufinden.

Obgleich der Elementaranalyse einer Substanz, welche jedenfalls im Gemenge mehrerer Verbindungen ist, keine grosse Bedeutung beigelegt werden kann, so musste ich mich doch bezüglich des Studiums der Constitution dieses Fossils für jetzt mit ihr begnügen, weil das Material nicht ausreichte, um eine Trennung in nähere Bestandtheile vornehmen zu können.

Uebrigens kennen wir ja auch von der Constitution der meisten fossilen Harze kaum etwas mehr als ihre procentige Zusammensetzung.

Ich fand in 100 Theilen des lufttrockenen Harzes nach Abzug der Asche:

¹⁾ Dass im Krantzit Stickstoff vorkomme, erwähnt Bergemann nicht.

174 Spirgatis: Ueber ein fossiles Harz.

86,02 Kohlenstoff

10,93 Wasserstoff,

woraus man die Formel $C_{40}H_{62}O$ berechnen könnte.

C_{40}	480	86,02
H_{62}	62	11,11
O	16	8,87.

Angaben über die elementare Zusammensetzung des Krantzit fehlen bis jetzt. Bergemann hat denselben nämlich nicht in dem Zustande, wie er in der Natur vorkommt, analysirt, sondern ihn zuvor zum beginnenden Schmelzen erhitzt, das Schmelzproduct mit Weingeist ausgezogen und nur den in Weingeist unlöslichen Rückstand, welcher nun aber vollständig von Aether aufgenommen wird, der Verbrennung unterworfen.

Er fand in 100 Theilen:

79,25 Kohlenstoff

10,41 Wasserstoff.

Zur Ausführung derartiger Operationen gebrach es mir, wie schon erwähnt, an Material; auch ist es nicht wahrscheinlich, dass ich baldigst eine neue Menge davon erhalte. Dagegen ist mir von dem häufiger vorkommenden Krantzit in Aussicht gestellt, und ich werde nicht ermangeln, eine Verbrennung desselben vorzunehmen.

Was die procentige Zusammensetzung des Bernsteins anlangt, so weicht sie von derjenigen des Brüsterorter Harzes ziemlich bedeutend ab, während sie sich derjenigen des in Aether löslichen Theiles des Krantzit nähert. Nach Schrötter enthält reiner Bernstein in 100 Theilen nach Abzug der Asche im Mittel:

78,60 Kohlenstoff

10,19 Wasserstoff.¹⁾

Weit näher dagegen stehen die von mir erhaltenen Zahlen denjenigen, welche Stromeyer bei der Analyse des Asphalts von Bentheim, Duflos bei der eines fossilen Harzes aus Ostindien, Johnston bei der Untersuchung des Harzes von Settling Stones erhielten.

¹⁾ Pogg. Ann. 59, 64.

Paternò u. Pisali: Fünffach-Chlorphosphor auf etc. 175

Asphalt v. Bentheim. ¹⁾	Ostindisches Harz. ²⁾	Harz v. Settling Stones. ³⁾
86,68 C	85,78 C	85,25 C
9,80 H	11,50 H	11,08 H

Wenngleich nun die bisherigen Resultate dieser kleinen Untersuchung ohne Zweifel sehr lückenhaft sind, so scheint mir doch Eines mit ziemlicher Sicherheit aus ihnen hervorzugehen, dass nämlich die Meinung, das in Rede stehende Fossil sei ein im Werden begriffener Bernstein, eine irrige ist. Denn gegen diese Ansicht spricht sowohl die mehr als wahrscheinliche Abwesenheit der Bernsteinsäure in ihm, wie auch seine vom Bernstein abweichende elementare Zusammensetzung.

Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf das zweifach gechlorte Aldehyd;

von

E. Paternò und G. Pisali.

(Im Auszuge aus der *Gazetta chimica italiana* 1, 1871.)

Einer der beiden Verfasser hatte beobachtet, dass bei Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf rohes Bichloraldehyd unter anderen ein Product entstehe, welches doppelt soviel Kohlenstoffatome besitzt, wie das Aldehyd selbst.⁴⁾ Da eine ähnliche Reaction bei Einwirkung von Chlorphosphor noch nicht beobachtet worden ist, so vereinigten sich die Verfasser zur Untersuchung des Vorganges. — Sie wandten hierzu reines Bichloraldehyd an, welches durch Destillation von Bichloracetal mit gewöhnlicher Schwefelsäure erhalten wurde. Zur Reinigung des

¹⁾ Leonh. und Braun Jahrb. 1861, 189.

²⁾ Kennigott, Jahresber. 1850 und 51, 147.

³⁾ Ed. N. Journ. of Sc. 4, 122.

⁴⁾ Giornale di Scienze Naturali ed Economici 5, 123.

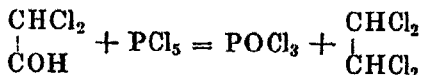
176 Paternò u. Pisali: Einwirkung des Fünffach-

Destillates wurde dasselbe mit einer grösseren Menge Phosphorsäureanhydrid versetzt, wodurch ohne merkliche Erwärmung eine Entbindung von Gas — HCl und SO₂ — hervorgerufen wird. Hierauf wurde von Neuem destillirt, und der zwischen 88° und 90° übergehende Antheil für sich gesammelt; nach einer neuen Rectification kann derselbe als reines Bichloraldehyd angesehen werden; nur enthält es noch etwas salzsaures Gas, welches nur schwer sich entfernen lässt.

Das so erhaltene Aldehyd liess man nach und nach in nahezu äquivalenten Mengen zu Fünffach-Chlorphosphor, welcher sich in einem mit aufwärts stehendem Kühler verbundenen Kolben befand, zutröpfeln und kühlte den Kolben mit Wasser. Als die Gesammtmenge des Aldehydes zugegeben war, versetzte man mit Wasser, um das überschüssige Phosphorchlorid zu zerstören, und destillirte mit Hilfe von Wasserdämpfen. Man erhielt ein schweres Oel, welches über Chlorcalcium getrocknet und von Neuem wiederholter Destillation unterworfen wurde. So gelang es, eine klare Flüssigkeit zu erhalten, welche bei 147° siedete und fast das einzige mit den Wasserdämpfen übergegangene Product bildete. Aus den Rückständen erhielt man noch eine geringe Menge eines bei 250° siedenden Körpers, desselben, welchen Paternò als Hauptproduct bei der Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf rohes Bichloraldehyd erhalten hatte. Die Analysen des bei 147° siedenden Products erwiesen die Formel C₂H₂Cl₄:

	berechnet	gefunden
C	14,30	14,04
H	1,19	1,36
Cl	84,51	84,42.

Die Reaction verläuft also einfach nach der Gleichung:



Dieser neue Körper ist eine in Wasser unlösliche, mit Alkohol und Aether mischbare, vollkommen farblose Flüssigkeit, welche stark lichtbrechend wirkt und dem

Chlorphosphors auf d. zweifach gechlorte Aldehyd. 177

Chloroform ähnlich riecht. Sein spezifisches Gewicht ist bei $0^{\circ} = 1,614$.

Der Siedepunkt dieser Flüssigkeit fällt genau zusammen mit dem des von Berthelot und Jungfleisch durch Addition von Chlor und Acetylen erhaltenen Productes. Die Identität der beiden ergibt sich auch aus dem Verhalten, welches der aus Bichloraldehyd erhaltene Körper gegen alkoholische Kalilauge zeigt. Man bemerkt eine bedeutende Wärmeentwicklung und einen beträchtlichen Absatz von Chlorkalium. Nach Zugabe von Wasser und Destillation erhält man ein bei $87-88^{\circ}$ siedendes Oel, während das von Berthelot und Jungfleisch auf entsprechende Weise erhaltene Product den Siedepunkt 88° besass. Sonach darf dem erhaltenen Körper wohl die

Strukturformel $\begin{array}{c} \text{CHCl}_2 \\ | \\ \text{CHCl}_2 \end{array}$ zugeschrieben werden.

Die Verfasser halten, trotz mancher Abweichung in den physikalischen Eigenschaften, das von Regnault erhaltene Chlorür des zweifach gechlorten Aethylens, sowie das von Geuther beschriebene Chlorür des dreifach gechlorten Aethyls für wahrscheinlich identisch mit dem obigen Körper.

Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge war ein Körper C_2HCl_5 erhalten worden. Dieser zeigte beim Erwärmen mit Antimonchlorid eine lebhaftere Reaction, nach deren Beendigung und Zusatz von Wasser ein Oel abdestillirt werden konnte, welches gereinigt und getrocknet den Siedepunkt 158° besass, und nach einer Chlorbestimmung die Zusammensetzung C_2HCl_5 hat — gef. $87,27$ p.C. Cl; ber. $87,64$ p.C. Cl. Dieser Körper muss als Dimethylpentachlorid betrachtet werden, als dieselbe Substanz, welche von einem der Verfasser durch Einwirkung von PCl_5 auf Chloral erhalten wurde. (Giorn. di Scienze Naturali ed Economiche, 5, 117.)

Die oben angeführten Resultate wurden bei Anwendung von reinem Bichloraldehyd erhalten. — Die Verfasser suchten nun zu ermitteln, unter welchen Umständen

178 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die der bei 250° siedende Körper als Hauptproduct entstehe. Sie fanden, dass dieses geschehe, wenn das Aldehyd vor Einwirkung des Chlorphosphors mit salzsaurem Gase gesättigt wird. Dann entstehen nur geringe Mengen des bei 147° siedenden Productes, fast Alles geht erst bei 250° über. Für die letztere Verbindung hatte Paternò schon früher die Zusammensetzung $C_4H_4Cl_6O$ ermittelt und er betrachtet sie als sechsfach gechlorten Aethyläther.

Fortgesetzte Untersuchungen über die Verbindungen von Ilmenium und Niobium, sowie über die Zusammensetzung der Niobmineralien; ¹⁾

von
R. Hermann.

III. Untersuchungen über Ilmenium und einige seiner Verbindungen.

1) Atom-Gewicht des Ilmeniums.

Das Atomgewicht des Ilmeniums wurde durch die Analysen des ilmenigen Chlorids und des ilmenigsauren Natrons bestimmt.

Das ilmenige Chlorid gab folgende Mengen Chlor:

50,24 p.C.
50,26 „
50,13 „

Im Mittel 50,21 p.C. Chlor.

Der Natrongehalt des wasserfreien ilmenigsauren Natrons ($Na\ddot{I}$) betrug:

19,66 p.C.
19,60 „
19,64 „
19,66 „
19,68 „

Im Mittel 19,68 p.C. Natron.

¹⁾ Fortsetzung der Bd. 8, 373—427 abgedruckten Abhandlung. — Es gelten darin die alten Atomgewichte. (D. Red.)

Verbindungen von Ilmenium und Niobium, etc. 179

Hiernach beträgt das Atomgewicht des Ilmeniums:

nach Chlor berechnet 659,20

nach Natron berechnet 650,20

Im Mittel 654,7.

2) Ueber Ilmenium, sein spezifisches Gewicht und Atomvolum.

Zur Darstellung von Ilmenium wurde Unterilmen-säure (II) benutzt, die aus Ferroilmenit von Haddam be-reitet worden war. Dieselbe wurde in Kalium-Ilmenfluorid umgewandelt.

180 Theile dieses Fluorids wurden mit einer gleichen Menge Chlorkalium zusammengeschmolzen und dieses Ge-menge durch 60 Theile Natrium unter einer Decke von Chlorkalium in einem kleinen Tiegel aus Schmiedeeisen reducirt.

Man erhielt dabei eine schwarze Salzmasse, die wieder-holt mit schwacher Natronlauge und Wasser so lange aus-gekocht wurde, als sich noch ilmenigsaures Natron löste. Dabei wurden 35 Theile Ilmenium, und aus der Lösung 35 Theile ilmenige Säure erhalten.

Das Ilmenium bildete ein schwarzes Pulver, welches unter der Lupe nichts Krystallinisches bemerken liess. Sein spec. Gewicht betrug 5,97.

Das Atomvolum des Ilmeniums ist daher $\left(\frac{654,7}{5,97}\right) = 109,6$. Es kommt mithin dem Atomvolum des Niobiums, welches 108,1 ist, sehr nahe.

Das Ilmenium wird von verdünnten Säuren, ausser von Flusssäure, nicht angegriffen. Letztere dagegen löst das Ilmenium leicht und unter Entwicklung von Wasser-stoffgas auf.

Beim Erhitzen an der Luft kommt das Ilmenium zum Glühen und verbrennt zu Unterilmen-Ilmensäure (II \bar{I}).

10,90 Theile Ilmenium wurden in einer kleinen Glas-kugel in einem Strome trockner Luft erhitzt, und das ge-bildete Wasser durch Chlorecalcium condensirt.

Dabei wurden erhalten 0,25 Theile Wasser, mit 0,0277 Wasserstoff. Die gebildete Unterilmen-Ilmensäure wog

180 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die 15,0 Theile. 100 Ilmenium enthielten daher nur 0,28 Wasserstoff, der wohl nicht als wesentlich betrachtet werden kann.

Die nach Abzug des Wasserstoffs bleibenden 10,8723 Theile Ilmenium hatten also 4,1277 Theile Sauerstoff aufgenommen. Die dabei gebildete Säure bestand daher aus:

Ilmenium	72,482
Sauerstoff	27,518
	100,000.

Sie ist daher eine Doppelsäure aus Unterilmensäure und Ilmensäure = Il_2Il . Diese Formel giebt:

	Berechnet	Gefunden
2 Il =	1309,4	72,482
5 O =	500,0	27,518
	1809,4	100,000.

Das Ilmenium unterscheidet sich demnach sehr auffallend von dem Niobium, theils durch bedeutende Differenzen im spec. Gewichte, nämlich: Ilmenium 5,97, Niobium 6,60; besonders aber dadurch, dass sich das Niobium beim Erhitzen an der Luft nur bis zu niobiger Säure oxydirt, während die Oxydation des Ilmeniums bis zur Bildung von Unterilm-Ilmensäure fortschreitet.

100 Theile Niobium nehmen dabei nur 20,49 Sauerstoff auf, während 100 Theile Ilmenium 37,96 Theile Sauerstoff aufnehmen.

3) Ilmenium und Sauerstoff.

a. Braunes Ilmenoxyd.

Dasselbe entsteht, wenn man die Säuren des Ilmeniums in Phosphorsalz löst und der reducirenden Einwirkung der Flamme aussetzt, wobei sich braun gefärbte Gläser bilden.

Es erzeugt sich ferner, zusammen mit blauem Ilmenoxyde, wenn man bei der Zinnprobe noch nasses Hydrat der Unterilmensäure mit starker Salzsäure und Zinnfolie mischt und das Gemenge bis zum Kochen erhitzt. Nach der Verdünnung mit Wasser entsteht eine blaue Lösung, die durch Einwirkung der Luft ihre blaue Farbe schnell verliert und braun wird.

Verbindungen von Ilmenium und Niobium, etc. 181

Im isolirten Zustande kann man das braune Ilmenoxyd auf dieselbe Weise darstellen, wie das braune Nioboxyd.

b. Grünes Ilmenoxyd.

Dasselbe lässt sich nicht isolirt darstellen. Seine Existenz lässt sich aber nachweisen, wenn man Hydrate der Säuren des Ilmeniums in starker Salzsäure löst und diese Auflösung der Einwirkung von Zink aussetzt. Dabei färbt sich die Flüssigkeit zuerst blau, dann grün und zuletzt braun, worauf sich Flocken von braunem Ilmenoxyde niederschlagen. Das grüne Ilmenoxyd ist daher ein intermediäres Oxyd zwischen dem blauen und braunen Oxyde.

c. Blaues Ilmenoxyd.

Dasselbe bildet sich bei der Einwirkung von Zinn auf ein Gemenge von noch feuchtem Hydrate der ilmenigen Säure mit starker Salzsäure. Beim Erwärmen des Gemenges bildet sich eine intensiv blaue Lösung. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird diese blaue Auflösung durch Einfluss der Luft nach und nach farblos, zeigt dabei aber keine Uebergänge in grün und braun.

Aus vorstehenden Reactionen ergibt sich, dass sich die Säuren des Ilmeniums und Niobiums unter gleichen Umständen verschieden verhalten. Diese Reactionen bieten daher werthvolle Hilfsmittel dar, um diese sonst so ähnlichen Stoffe unterscheiden zu können.

Besonders wichtig ist die Löthrohrprobe.

Die Säuren des Niobiums geben nämlich mit Phosphorsalz in der innern Flamme stets rein blaue Gläser, die auch nach der Abkühlung ihre blaue Farbe behalten.

Die Säuren des Ilmeniums geben bei dieser Reaction stets rothbraune Gläser.

Gemenge der Säuren von Niobium und Ilmenium bilden braune Gläser von einer dunklern, nelkenbraunen Nüance, als die Gläser der reinen Säuren des Ilmeniums.

Sind die Säuren des Niobiums sehr vorwaltend, so erscheint die Perle blau, so lange sie noch heiss ist,

182 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die
wird aber bei der Abkühlung durch den Einfluss der
Luft braun.

Unterniobsäure (Nb) und Unterilmensäure (Il) lassen
sich durch die Zinnprobe unterscheiden. Dabei giebt die
Unterniobsäure eine blaue Lösung, die an der Luft grün
wird; die Unterilmensäure dagegen giebt eine blaue Lö-
sung, die an der Luft braun wird.

Niobige Säure (Nb) und ilmenige Säure (Il) geben bei
der Zinnprobe blaue Lösungen, die durch Einwirkung der
Luft farblos werden, dabei aber keine Uebergänge weder
in grün noch in braun zeigen.

d. Ilmenige Säure (Il).

Ilmenige Säure findet sich zusammen mit niobiger
Säure und tantaliger Säure im Columbite und kann nach
der bereits bei Gelegenheit der Untersuchungen des Co-
lumbits von Bodenmais angegebenen Methode dargestellt
werden. Ilmenige Säure bildet sich ausserdem beim Er-
hitzen von Schwefelilmennium unter Zutritt von Luft und
beim Zersetzen von ilmenigem Chloride (Il_2Cl_3) durch
Wasser.

Die durch Schmelzen von ilmenigsaurem Natron mit
saurem schwefelsauren Ammoniak dargestellte ilmenige
Säure bildet nach dem Glühen amorphe Stücke mit glattem
glasartigen Bruche und stark glänzenden Bruchflächen.
Ihr spec. Gewicht betrug 4,33.

Durch Schmelzen von ilmenigsaurem Natron mit sau-
rem schwefelsauren Kali, Auswaschen und Glühen darge-
stellte ilmenige Säure erscheint in der Form eines weissen
Pulvers, das in der Hitze gelb gefärbt erscheint, nach
dem Abkühlen aber wieder weiss wird. Ihr spec. Gewicht
beträgt 4,35.

Mit Phosphorsalz giebt die ilmenige Säure in der
innern Flamme ein rothbraunes Glas.

Bei der Zinnprobe bildet sich eine blaue Lösung, die
durch Einwirkung der Luft farblos wird, ohne zuvor grün
oder braun zu werden.

Die Zusammensetzung der ilmenigen Säure ergiebt

Verbindungen von Ilmenium und Niobium, etc. 183

sich aus der des ilmenigen Chlorids. Dasselbe enthielt 50,51 p.C. Chlor und 49,79 p.C. Ilmenium. Ersetzt man diese 50,51 p.C. Chlor durch ihr Aequivalent Sauerstoff, so erhält man die Zahl 11,327.

Die ilmenige Säure besteht daher aus:

Ilmenium	49,790
Sauerstoff	11,327
	61,117.

Oder in 100 Theilen aus:

Ilmenium	81,47
Sauerstoff	18,53
	100,00.

Nach Ilmenium berechnet erhält man:

	Berechnet	Gefunden
2 Il =	1309,4	81,47
3 O =	300,0	18,53
	1609,4	100,00.

e. Unterilmensäure (Il).

Unterilmensäure findet sich zusammen mit Tantal-säure, Unterniobsäure und Titansäure im Ferroilmenit, Samarskit, Aeschynit, Pyrochlor und Tantalit.

Die Unterilmensäure unterscheidet sich von der ilmenigen Säure besonders dadurch, dass sie ein blättriges Kalium-Ilmenfluorid von anderer Zusammensetzung bildet, als die ilmenige Säure.

Das Unterilmen-Kaliumfluorid ist nämlich nach der Formel $KFl + IlFl_2 + H$ zusammengesetzt, während das ilmenige Kaliumfluorid die Zusammensetzung $2 KFl + Il_2Fl_3 + 2 H$ besitzt. In dem Unterilmen-Kaliumfluoride verhält sich also das Fluor des Fluorkaliums zu dem des Ilmenfluorids wie 1:2, während es sich in dem ilmenigen Kaliumfluoride wie 2:3 verhält.

Die Unterilmensäure hat ein geringeres spec. Gewicht als die ilmenige Säure, nämlich nur 4,0.

Mit Phosphorsalz giebt die Unterilmensäure, ebenso wie die ilmenige Säure, ein rothbraunes Glas.

Bei der Zinnprobe entsteht eine blaue Lösung, die an der Luft rasch rothbraun wird.

184 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die

Die berechnete Zusammensetzung der Unterilmensäure ist:

	Berechnet
1 Il = 654,7	76,60
2 O = 200,0	23,40
854,7	100,00.

f. Unterilmens-Ilmensäure (Il₂Il).

Die Unterilmens-Ilmensäure entsteht durch Erhitzen von Ilmenium in einem Strome von trockner Luft. Dabei verglimmt das Ilmenium, unter Aufnahme von 37,96 Theilen Sauerstoff auf 100 Theile Ilmenium, und verwandelt sich in ein graues Pulver.

Die Unterilmens-Ilmensäure besteht aus:

	Berechnet	Gefunden
2 Il = 1309,4	72,37	72,482
5 O = 500,0	27,63	27,518
1809,4	100,00	100,000.

g. Ilmensäure (Il₂).

Ist noch unbekannt.

4) Schwefelilmenium (Il₇S₃).

Darstellung wie Schwefelniobium (3, 393).

Das Schwefelilmenium bildet ein graphitähnliches schwarzes Pulver. Beim Erhitzen unter Zutritt von Luft entzündet es sich und verbrennt mit blauer Flamme zu ilmeniger Säure.

Das Schwefelilmenium löst sich nicht in Schwefelalkalien und bildet mit ihnen keine Schwefelsalze.

100 Schwefelilmenium gaben nach dem Verbrennen und Glühen 90,90 ilmenige Säure. Da diese 73,96 Ilmenium enthalten, so besteht das Schwefelilmenium aus:

Ilmenium	73,96
Schwefel	26,04
	100,00.

Eine solche Verbindung entspricht der Formel Il₇S₃.

Diese Formel giebt:

Verbindungen von Ilmenium und Niobium, etc. 185

		Berechnet	Gefunden
7 Il	4582,9	74,13	73,96
8 S	1600,0	25,87	26,04
	6182,9	100,00	100,00

Das Schwefelilmenium ist demnach nach demselben Typus zusammengesetzt wie das Schwefelniobium und der Magnetkies, deren Zusammensetzung ebenfalls durch die Formel R_7S_8 oder $5RS + R_2S_3$ ausgedrückt werden kann.

5) Ilmenchlorid (Il_2Cl_3).

Darstellung wie Niobchlorid (3, 395).

Das ilmenige Chlorid (Il_2Cl_3) bildet gelbliche Krystallnadeln. Es löst sich leicht und vollständig in starker Salzsäure.

100 Theile gaben im Mittel mehrerer bereits angegebener Bestimmungen 50,21 p.C. Chlor.

Das ilmenige Chlorid besteht daher aus:

		Berechnet	Gefunden
2 Il	1309,4	49,62	49,79
3 Cl	1329,8	50,38	50,21
	2639,2	100,00	100,00

6) Ilmenium und Fluor.

Ilmenium und die Hydrate der Säuren des Ilmeniums lösen sich leicht in Flusssäure. Nach dem Verdampfen dieser Lösungen bis zur Syrupsconsistenz bilden sich kleine Krystalle von sauren Fluoriden. Diese verlieren beim Erwärmen Flusssäure und werden undurchsichtig. Bei noch stärkerem Erhitzen bilden sich dicke Dämpfe von Ilmenfluorid, während Oxyfluorid zurückbleibt.

Die Fluoride des Ilmeniums bilden mit anderen basischen Fluoriden zahlreiche Verbindungen, von denen aber bisher nur die mit Fluorkalium näher untersucht wurden.

a. Ilmeniges Kaliumfluorid ($2KFl + Il_2Fl_3 + 2H$).

Wenn man ilmenige Säure in Flusssäure löst und zu dieser Lösung ihr Aequivalent Fluorkalium setzt, so bildet sich bei der Krystallisation blättriges ilmeniges Kaliumfluorid mit der Zusammensetzung $2KFl + Il_2Fl_3 + 2H$.

186 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die

Dasselbe hat dieselbe Krystallform wie das blättrige niobige Kaliumfluorid ($2 \text{KFl} + \text{Nb}_2\text{Fl}_3 + 2 \text{H}$).

Mit ilmeniger Säure aus Columbit von Bodenmais dargestellt, gab die Verbindung bei der Analyse:

Ilmenige Säure	43,13 = 85,09 Ilmenium.
Kalium	25,92
Fluor	81,85
Wasser	6,50.

Obige Formel erfordert:

	Berechnet	Gefunden
2 Il = 1309,4	85,58	85,09
2 K = 977,8	26,55	25,92
5 Fl = 1169,0	31,76	31,85
2 H = 225,0	6,11	6,59
	<hr/>	<hr/>
	3681,0	100,00
		99,36.

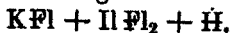
b. Unterilmen-Kaliumfluorid ($\text{KFl} + \text{IlFl}_2 + \text{H}$).

Mit Unterilmensäure (Il) aus Ferroilmenit von Haddam wie vorstehende Verbindung dargestellt, bildete sich ein blättriges Fluorid von der Form des blättrigen niobigen Kaliumfluorids.

Bei der Analyse wurden erhalten:

	a.	b.
Unterilmensäure	44,145	44,095
Schwefelsaures Kali	55,25	55,00
Fluor	85,80	—
Wasser	6,00	6,25

Diese Zusammensetzung führt zu der Formel:



Diese Formel giebt:

	Berechnet	Gefunden	
		a.	b.
Il 654,7	83,44	33,81	33,77
K 488,8	24,97	24,80	24,69
3 Fl 701,4	35,85	35,80	35,80
1 H 112,5	5,74	6,00	6,25
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	1957,4	100,00	100,41
			100,51.

7) Ilmenium und Kalium.

Die Verbindungen der Säuren des Ilmeniums mit Kali lassen sich nach demselben Verfahren darstellen, wie die der Säuren des Niobiums.

Verbindungen von Ilmenium und Niobium, etc. 187

Bisher wurden nur die Verbindungen der ilmenigen Unterilmensäure (IlIl_2) und die der Unterilmensäure (Il) mit Kali näher untersucht.

Man löste die noch nassen Hydrate dieser Säuren in Kalilauge und concentrirte die klaren Lösungen anfänglich durch Eindampfen und später im leeren Raume über Schwefelsäure.

Dabei schied sich zuerst ein weisses Pulver ab, von natronhaltigen Kalisalzen der Säuren des Ilmeniums.

Nachdem die Lösungen Syrupconsistenz angenommen hatten, bildeten sich zuerst kuglige Aggregate eines körnigen Salzes und später reihenförmig und ästig gruppirte Aggregate kleiner Rhomboëder.

Ilmenige Unterilmensäure (IlIl_2) gab bei dieser Behandlung:

Pulverförmiges Salz	3,1 Theile
Kuglige Aggregate	7,0 „
Rhomboëder	82,5 „
	<hr/> 92,6 Theile.

Dieses in kleinen Rhomboëdern krystallisirte Salz bestand aus:

Ilmenige Unterilmensäure	48,14
Kali	26,49
Wasser	24,50
	<hr/> 99,13.

Seine Zusammensetzung entspricht mithin der Formel: $\text{K}_3\text{Il}\text{Il}_2 + 15\text{H}$. Diese Formel giebt:

	Berechnet	Gefunden
$\text{Il}\text{Il}_2 =$	8318,8	
3 K =	1716,4	
15 H =	1687,5	
	<hr/> 6722,7	
	49,01	48,14
	26,08	26,49
	24,91	24,50
	<hr/> 100,00	99,13.

Mit Unterilmensäure (Il) wurden erhalten:

Pulverförmiges Salz	5,50 Theile
Kuglige Aggregate	20,50 „
Rhomboëder	45,50 „
	<hr/> 71,10 Theile.

Das in kugligen Aggregaten krystallisirte Salz bestand aus:

188 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die

Unterilmensäure	58,34
Kali	22,48
Wasser	18,66
	<u>99,48.</u>

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel: $K_4\ddot{I}_7 + 18\ddot{H}$.
Diese Formel giebt:

	Berechnet	Gefunden
7 \ddot{I} 5982,9	57,74	58,34
4 \ddot{K} 2355,2	22,72	22,48
18 \ddot{H} 2025,0	19,54	18,66
	<u>100,00</u>	<u>99,43.</u>

Das in Rhomboëdern krystallisirte Salz bestand aus:

Unterilmensäure	55,06
Kali	21,09
Wasser	22,50
	<u>98,65.</u>

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel: $K_4\ddot{I}_7 + 22\ddot{H}$.
Diese Formel giebt:

	Berechnet	Gefunden
7 \ddot{I} 5982,9	55,34	55,06
4 \ddot{K} 2355,2	21,78	21,09
22 \ddot{H} 2475,0	22,88	22,50
	<u>100,00</u>	<u>98,65.</u>

Vergleichen wir nun die Resultate, welche bei der Darstellung und Analyse der unterilmensauren und unterniobsauren Kalisalze erhalten wurden, so treten sehr auffallende Unterschiede zu Tage.

Bei der Krystallisation dieser Salze wurden nämlich erhalten:

	Unterniobsaures Kali	Unterilmensaures Kali
Pulverförmiges Salz	5,50 Theile	5,50 Theile
Salz No. 1.	27,40 „	20,50 „
Salz No. 2.	38,60 „	45,50 „
	<u>71,50 Theile</u>	<u>71,50 Theile</u>

Das Kalisalz No. 1 der Unterniobsäure war in kurzen monoklinoëdrischen Prismen krystallisirt und nach der Formel $K_6\ddot{N}b_7 + 27\ddot{H}$ zusammengesetzt.

Das Kalisalz No. 1 der Unterilmensäure bildete kugelige Aggregate eines körnigen Salzes von der Zusammensetzung $K_4\ddot{I}_7 + 18\ddot{H}$.

Verbindungen von Ilmenium und Niobium, etc. 189

Das Kalisalz No. 2 der Unterniobsäure bildete grosse tafelförmige monoklinoëdrische Krystalle mit der Zusammensetzung $K_6Nb_7 + 23 H$.

Das Kalisalz No. 2 der Unterilmensäure bildete kleine Rhomboëder mit der Zusammensetzung $K_4Il_7 + 22 H$.

8) Ilmenium und Natrium.

a. Verbindungen der ilmenigen Säure mit Natron.

1) Ilmenigsaures Natron ($Na\ddot{I}l + 7 H$).

Diese Verbindung bildet sich, wenn man ilmenige Säure mit Natronhydrat schmilzt, auflöst und krystallisiert, oder wenn man ilmeniges Kaliumfluorid ($2 KFl + Il_2Fl_3 + 2 H$) durch sein gleiches Gewicht Natronhydrat zersetzt, durch Zusatz der erforderlichen Menge von kochendem Wasser eine klare Lösung bildet und durch Abkühlung krystallisiren lässt.

In beiden Fällen bilden sich Aggregate blättriger Krystalle des hexagonalen Systems. Seltener kommen sechsstrahlige Sterne, gleichwinklige sechseckige Tafeln oder flache hexagonale Pyramiden vor.

Das ilmenigsaure Natron war nach der Formel $Na\ddot{I}l + 7 H$ zusammengesetzt. Diese Formel giebt:

	Ber.	Gef.
$\ddot{I}l$ 1609,1	57,72	57,76
Na 390,9	14,02	13,96
$7 H$ 787,5	28,26	28,30
<hr/>	<hr/>	<hr/>
2787,5	100,00	100,02.

b. Verbindungen der ilmenigen Unterilmensäure mit Natron.

1) Ilmeniges unterilmensaures Natron ($Na_2\ddot{I}l_2 + 18 H$).

Darstellung durch gemeinschaftliches Auflösen von ($2 KFl + Il_2Fl_3 + 2 H$) + $2 (KFl + IlFl_2 + H)$ mit seinem gleichen Gewichte Natronhydrat in kochendem Wasser.

Beim Erkalten der Lösung bilden sich blättrige Krystalle von der äusseren Beschaffenheit des ilmenigsauren Natrons.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung entsprach der Formel $Na_2\ddot{I}l_2 + 18 H$.

190 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die

Diese Formel giebt:

	Berechnet	Gefunden
$\ddot{\text{I}}\ddot{\text{I}}_3 = 3318,0$	59,66	58,97
$2\ddot{\text{N}}\text{a} = 781,8$	14,05	14,46
$13\ddot{\text{H}} = 1462,5$	26,24	26,57
	<hr/>	<hr/>
	5562,3	100,00
		100,00,

c. Verbindungen der Unterilmensäure mit Natron.

1) Unterilmensaures Natron ($\text{Na}_2\ddot{\text{I}}_3 + 12\ddot{\text{H}}$).

Darstellung durch gemeinschaftliches Auflösen von $\text{KFl} + \text{NFl}_2 + \ddot{\text{H}}$ mit seinem gleichen Gewichte Natronhydrat in kochendem Wasser.

Beim Erkalten dieser Lösung krystallisirt das Salz in blättrigen Aggregaten hexagonaler Tafeln.

Die Zusammensetzung der Verbindung entsprach der Formel: $\text{Na}_2\ddot{\text{I}}_3 + 12\ddot{\text{H}}$. Diese Formel giebt:

	Berechnet	Gefunden	
		a.	b.
$3\ddot{\text{I}}$	2564,1	54,60	55,20
$2\ddot{\text{N}}\text{a}$	781,8	16,70	15,80
$12\ddot{\text{H}}$	1350,0	28,70	29,00
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	4695,9	100,00	100,00
		100,00	100,00,

Aus vorstehenden Untersuchungen ergab sich also, dass sich die durch Zersetzung der Fluoride dargestellten Natronsalze der Säuren des Ilmeniums und Niobiums sehr wesentlich von einander unterscheiden.

Wenn die Proportionen von Basis und Säuren gleich sind, so enthalten die Natronsalze der Säuren des Niobiums stets weniger Wasser, als die der Säuren des Ilmeniums. Eine Folge davon ist, dass unter diesen Umständen die Natronsalze der Säuren des Niobiums eine ganz verschiedene Krystallform besitzen, als die Natronsalze der Säuren des Ilmeniums. Erstere bilden vierseitige Prismen, letztere hexagonale Tafeln.

Die Zusammensetzung beider Reihen von Salzen war folgende:

Natronsalze d. Säuren d. Niobiums. Natronsalzed. Säuren d. Ilmeniums.

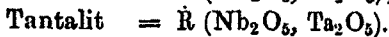
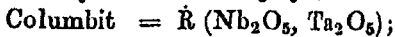
$\text{Na}\ddot{\text{N}}\text{b} + 5\ddot{\text{H}}$	$\text{Na}\ddot{\text{I}} + 7\ddot{\text{H}}$
$\text{Na}_2\ddot{\text{N}}\text{b} + 11\ddot{\text{H}}$	$\text{Na}_2\ddot{\text{I}}_2 + 13\ddot{\text{H}}$
$\text{Na}_2\ddot{\text{N}}\text{b}_3 + 8\ddot{\text{H}}$	$\text{Na}_2\ddot{\text{I}}_3 + 12\ddot{\text{H}}$

IV. Ueber die Zusammensetzung der Niob-Mineralien.

Die Niob-Mineralien haben häufig eine sehr complicirte und daher schwer zu entwirrende Zusammensetzung. Die Schwierigkeiten ihrer Analysen wurden noch dadurch erhöht, dass man es mit neuen Stoffen zu thun hatte, deren Eigenschaften noch unbekannt waren. In anderen Fällen hatte man zwar schon bekannte Stoffe vor sich, aber in Mischungen, die bisher nicht geschieden werden konnten, da es dazu an Methoden fehlte. Es mussten daher ganz neue Bahnen gebrochen werden.

Unter solchen Umständen darf es nicht Wunder nehmen, dass die Erkenntniss der Zusammensetzung der Niob-Mineralien nur langsame Fortschritte machte und dass die älteren Analysen oft ganz irrige Resultate ergaben. Wer würde z. B. noch jetzt glauben, dass der Aeschynit aus titansaurer Zirkonerde bestehe, oder dass den Columbiten keine Tantalsäure beigemischt sein solle? Es sind dies bereits überwundene Standpunkte.

Aber noch jetzt werden Ansichten über die chemische Constitution der Niobmineralien verbreitet, die offenbar irrig sind. So sollen Aeschynit, Columbit und Tantalit folgende Formeln haben:



Wenn diese Ansichten richtig wären, so müsste die aus diesen Mineralien abgeschiedene und als Nb_2O_5 bezeichnete Metallsäure gleiche Zusammensetzung und gleiche Eigenschaften besitzen.

Es lässt sich aber nachweisen, dass die aus Aeschynit und Tantalit abgeschiedene und für Niobsäure gehaltene Metallsäure ein geringeres spec. Gewicht hat, als die aus Columbit abgeschiedene, und dass das aus ersterer Säure bereitete blättrige Kalium-Metallfluorid mehr Fluor enthält, als das aus der Säure des Columbits bereitete.

192 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die

Ausserdem wurde gefunden, dass das aus der Säure des Columbites bereitete blättrige Kalium-Metallfluorid durch Lösen in seiner zehnfachen Menge heissen Wassers und Krystallisiren in zwei verschiedene Fluoride geschieden werden kann, die eine verschiedene Löslichkeit besitzen.

Das schwerer lösliche Fluorid giebt bei seiner Zersetzung durch Natronhydrat Natronsalze, die in blättrigen Krystallen des hexagonalen Systems krystallisiren und deren Metallsäure das Phosphorsalz braun färbt.

Das leichter lösliche Fluorid dagegen giebt unter gleichen Umständen ein in vierseitigen Prismen krystallisirendes Natronsalz, dessen Metallsäure das Phosphorsalz blau färbt.

In den Niobmineralien ist daher nicht bloß eine, als Niobsäure bezeichnete Substanz vorhanden, deren Zusammensetzung der Formel Nb_2O_5 entsprechen soll, sondern es kommen darin vier verschiedene Metallsäuren vor, von der Zusammensetzung: Nb , Nb , H und H .

Durch diesen Umstand wird die chemische Constitution der Niobmineralien noch viel verwickelter und haben wir sie daher, zu ihrer sicherern Ergründung, von folgenden Standpunkten aus schärfer ins Auge zu fassen:

- 1) Stöchiometrische Constitution der Niobmineralien;
- 2) Krystallform der Niobmineralien;
- 3) Homöomorphie und Heteromerie der Niobmineralien und der Fluorsalze der Niobmetalle;
- 4) Zusammensetzung der Niobmineralien.

1) Stöchiometrische Constitution der Niobmineralien.

Die stöchiometrische Constitution der Niobmineralien ist sehr einfach und kann durch den Satz ausgedrückt werden: Auf eine Quantität von Basen, in welcher 1 Atom Sauerstoff enthalten ist, kommen Quantitäten von Säuren, welche 1, 2, 3, 4 und 5 Atome Sauerstoff enthalten.

Verbindungen von Niobium und Ilmenium, etc. 193

Demnach entsteht folgende Reihe:

		Sauerstoff der Basen	:	Sauerstoff der Säuren
Wöhlerit	} $\bar{R}_2 \bar{R}$	1	:	1
Fergusonit				
Perowskit	} $\bar{R} \bar{R}$	1	:	2
Pyrochlor				
Aeschynit				
Euxenit				
Samarskit				
Columbit	$\bar{R} \bar{R} \bar{R}$	1	:	3
Ferrolilmenit	$\bar{R} \bar{R}_2$	1	:	4
Tapiolith	} $\bar{R}_2 \bar{R}_3$	1	:	5
Tantalit				

2) Krystallform der Niobmineraleien.

Auch die anscheinend so complicirten Krystallformen der Niobmineraleien lassen sich auf wenige Grundformen zurückführen, die nicht selten isomorph und homöomorph sind mit Mineralien, deren Säuren von Kiesel, Wolfram, Titan oder Molybdän gebildet werden.

Diese Mineralien sind:

Tesserales.

a. Perowskit-Gruppe.

- 1) Perowskit ($\bar{Ca} \bar{Ti}$).
 - 2) Pyrochlor ($\bar{R} \bar{R}$).
 - 3) Pyrrhit
 - 4) Mikrolith
- } Zusammensetzung unbekannt.

Tetragonale.

a. Scheelit-Gruppe.

- 1) Scheelit ($\bar{Ca} \bar{W}$). P 130° 33'.
- 3) Fergusonit ($\bar{R}_2 \bar{R}$). P 128° 28'.

b. Rutil-Gruppe.

- 1) Rutil (\bar{Ti}). P 84° 40'.
- 2) Ilmenorutil ($\bar{R}_2 \bar{R}_3 + n \bar{Ti}$). P 84° 40'.
- 3) Tapiolith ($\bar{R}_2 \bar{R}_3$). P 84° 52'.

194 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die

Rhombische.

a. Polymignit-Gruppe.

- 1) Polymignit ($\ddot{R} \ddot{T}i$). $\infty P 91^{\circ} 44'$; $\bar{P} \infty 108^{\circ} 4'$.
- 2) Wöhlerit ($\ddot{R}_2 \ddot{R}$). $\infty P 90^{\circ} 54'$; $\bar{P} \infty 108^{\circ} 2'$.

b. Aeschynit-Gruppe.

- 1) Aeschynit ($\ddot{R} \ddot{R}$). $\infty P 90^{\circ} 34'$; $2 \bar{P} \infty 73^{\circ} 34'$.
- 2) Euxenit ($\ddot{R} \ddot{R}$). Form nicht sicher bekannt.

c. Wolfram-Gruppe.

- 1) Wolfram ($\ddot{R} \ddot{W}$). Rhombisch (G. Rose). Monoklinoidrisch (Descloizeaux). $\infty P 8 100^{\circ} 37'$;
— $2 P \infty 61^{\circ} 54'$.
- 2) Columbit ($\ddot{R} \ddot{R}$). Rhombisch. $\infty \bar{P} 3 101^{\circ} 26'$; $2 \bar{P} \infty 62^{\circ} 40'$.
- 3) Mengit
- 4) Samarskit ($\ddot{R} \ddot{R}$) } Homöomorph mit Columbit.

d. Ferroilmenit-Gruppe.

- 1) Ferroilmenit ($\ddot{R} \ddot{R}_2$). Form unbekannt.

e. Tantalit-Gruppe.

- 1) Tantalit ($\ddot{R}_2 \ddot{R}_3$). $\infty P 122^{\circ} 55'$; $\bar{P} \infty 113^{\circ} 48'$.

3) Homöomorphie und Heteromerie der Niobmineralien und Niobfluoride.

Hier ist Folgendes zu berücksichtigen:

1) Körper von verschiedener stöchiometrischer Constitution können gleiche oder nahe gleiche Krystallform besitzen und homöomorphe Krystalle bilden.

2) Homöomorphe Krystalle können zusammen krystallisieren und heteromere Krystalle bilden.

3) Der Charakter der heteromeren Krystalle ist gleiche oder nahe gleiche Form bei schwankender stöchiometrischer Constitution.

Diese Lehre spielt eine grosse Rolle in der Mineralogie und erklärt die schwankende Zusammensetzung der Glieder vieler Mineralgruppen, die bei gleicher oder doch sehr ähnlicher Krystallform eine sehr verschiedene stöchiometrische Constitution besitzen.

Verbindungen von Niobium und Ilmenium, etc. 195

Als Beispiele können die Gruppen des Titaneisens, der Feldspathe, Glimmer, Chlorite, Augite, Epidote, Turmaline, Skapolithe u. s. w. dienen.

Auch unter den Niobmineralien kommen homöomorphe und heteromere Krystalle vor, wie aus vorstehender Tabelle ersichtlich ist.

Homöomorph sind nämlich:

{	Rutil (Ti).
{	Tapiolith (R_2R_3).
{	Scheelit (Ca W).
{	Fergusonit (R_2R).
{	Wolfram (R W).
{	Columbit (R R).
{	Samarskit (R R).

Diese homöomorphen Mineralien würden also zusammen krystallisiren und heteromere Krystalle bilden können. In der That findet dies auch bei mehreren statt.

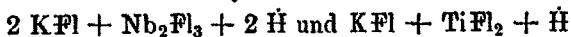
Der Ilmenorutil ist eine Heteromerie von Tapiolith und Rutil, denn er besteht aus $\text{R}_2\text{R}_3 + n\text{Ti}$.

Samarskit und Columbit krystallisiren so häufig zusammen, dass es schwer ist, Krystalle von reinem Columbit von Miask zu erlangen.

Auch Columbit und Wolfram krystallisiren zusammen, wie aus den Beobachtungen von Wöhler hervorgeht, welcher aus Wolframkrystallen einen Rückstand erhielt, der aus einem Gemenge von Tantalsäure und Niobsäure bestand.

Zu bemerken wäre aber, dass sich heteromere Krystalle bisher bloß im Mineralreiche vorgefunden und dass es auffiel, dass sich solche bisher nicht auf nassem Wege darstellen liessen. Dieser Einwurf kann aber gegenwärtig als beseitigt betrachtet werden.

Durch Zusammenkrystallisiren von

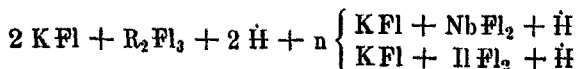


lassen sich leicht ganz regelrecht ausgebildete Krystalle von gleicher Form darstellen, deren schwan-

196 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die kende Zusammensetzung durch die allgemeine heteromere Formel:

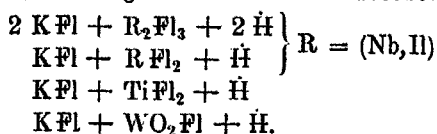
$(2 \text{ KFl} + \text{Nb}_2\text{Fl}_3 + 2 \text{ H}) + n(\text{KFl} + \text{TiFl}_2 + \text{H})$
ausgedrückt werden kann.

Gleiches findet statt beim Zusammenkrystallisiren von:

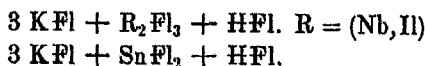


Es ist wahrscheinlich, wiewohl noch nicht erprobt, dass überhaupt folgende homöomorphe Fluoride zusammen krystallisiren werden:

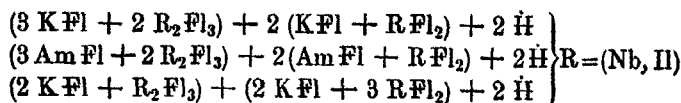
1) Blättrige Kalium-Metallfluoride:



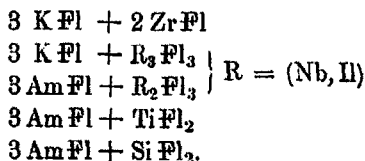
2) Nadelförmige Kalium-Metallfluoride.



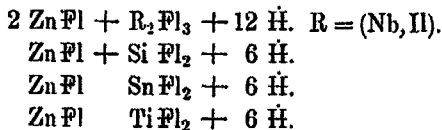
3) Hexagonale Kalium-Metallfluoride.



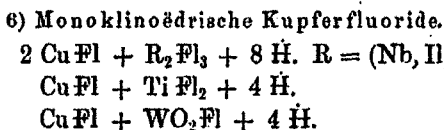
4) Würflige Kalium-Metallfluoride.



5) Hexagonale Zinkfluoride.



Verbindungen von Niobium und Ilmenium, etc. 197



4) Zusammensetzung der Niobmineraleien.

Tesserales.

a. Perowskit-Gruppe.

1) Perowskit (Ca Ti).

Gewöhnlich $\infty \text{ O } \infty$. Auch $\text{O. } \infty \text{ O. } \infty \text{ On}$. Zusammen-
setzung: (Ca Ti).

2) Pyrochlor (R R).

Gewöhnlich O. Selten $\infty \text{ O. } 2 \text{ O } 2$. Zusammensetzung
R R; R=(Ca Th); R (Il, Nb, Ti). Häufig wird im Pyrochlore
ein Theil des Sauerstoffs durch Fluor vertreten.

Der Pyrochlor von Miask bestand aus:

		Sauerstoff		Gef.Prop.	Ang.Prop.
Titansäure	3,23	1,28	}	15,53	2,29
Unterniobsäure	18,65	2,99			
Unterilmensäure	48,15	11,26			
Thorerde	8,88	1,08	}	6,77	1
Ceritoxyle	0,20	0,92			
Eisenoxydul	1,54	0,84			
Kalkerde	11,97	3,40			
Kali	0,65	0,11			
Natron	3,77	0,92			
Fluor	2,21				
	100,25.				

Rammelsberg erhielt:

		Sauerstoff		Gef.Prop.	Ang.Prop.
Titansäure	10,47	4,16	}	16,42	2,06
Säuren der Niobmetalle	58,19	12,26			
Thorerde	7,56	0,89	}	7,97	1
Ceritoxyle	7,00	1,08			
Eisenoxydul	1,84	0,41			
Kalkerde	14,21	4,05			
Talkerde	0,25	0,10			
Natron	5,81	1,49			
Fluor	unbestimmt				
Wasser	0,70				
	100,23.				

198 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die

Der Pyrochlor von Brevig enthielt nach Chydenius:

Metallsäuren	61,64
Thorerde	4,62
Ceritoxide	5,00
Eisenoxydul	} 2,82
Manganoxydul	
Kalkerde	16,02
Natron	4,60
Fluor	unbestimmt
Wasser	1,17
	<hr/>
	95,87.

Der Verlust von 4,13 p.C. dürfte durch einen grossen Gehalt von unbestimmt gebliebenem Fluor veranlasst worden sein.

Hiernach könnten Pyrochlor und Perowskit als isomorphe Mineralien betrachtet werden, da sich die Mischung beider durch die Formel $\bar{R}\bar{R}$ ausdrücken lässt und beide tesseral krystallisiren. \bar{R} besteht im Pyrochlore ebenfalls grösstentheils aus Kalkerde, nur wird ein Theil derselben durch Th, Ce und Na vertreten, während der Perowskit als Basis blos Ca enthält. \bar{R} besteht im Perowskite aus Ti, im Pyrochlore dagegen wird die Titansäure grösstentheils durch Nb und Il vertreten. Ausserdem tritt im Pyrochlore noch Fluor auf, welches, ähnlich wie in den Glimmern Sauerstoff vertritt.

3) Pyrrhit.

Pommeranzengelbe Octaëder. Zusammensetzung noch unbekannt. Mursinsk, Ural.

4) Mikrolith.

Combination: $O. \infty O. 2 O 2.$ Strohgelb bis braun. Zusammensetzung noch unbekannt. Chesterfield, Massachusetts.

Tetragonale.

a. Scheelit-Gruppe.

1) Scheelit (CaW).

Tetragonal. P 130° 33'.

Verbindungen von Niobium und Ilmenium, etc. 199

2) Fergusonit (R₂ R̄).

Tetragonal. P 123° 28'. Comb. P. $\frac{\infty P_{\frac{1}{2}}}{2}$, $\frac{3 P_{\frac{1}{2}}}{2}$ (Miller).

Zusammensetzung: R₂ R̄; R̄ = (Y, Zr, U); R̄ = (Nb, Il).

Vorkommen: Grönland, Arendal, Ytterby, Schreibershau.

Ausser dem normalen Fergusonite, als dessen Repräsentant der Fergusonit von Grönland betrachtet werden kann, kommen noch verschiedene andere Varietäten vor, denen man die Namen Tyrit und Bragit gegeben hat. Die Abweichungen bestehen besonders in einem schwankenden Wassergehalte, der aber nicht wesentlich, sondern accessorisch ist, da er keinen Einfluss auf die Form ausübt.

Ausserdem wurde ein Fergusonit bemerkt, der 7 p.C. Kali enthielt. In anderen war eine schwankende Menge Thonerde enthalten, welche ähnlich wie in den Augiten, einatomige Basen polymer-isomorph vertrat.

Der Fergusonit von Hampemyr bei Arendal bestand aus:

		Sauerstoff		Gef.Prop.	Ang.Prop.
Zinnsäure	0,06	0,01	} 9,97	0,98	1,00
Titansäure	0,67	0,26			
Unterniobsäure	29,56	6,47			
Unterilmensäure	13,82	3,23	} 10,19	1,00	1
Zirkonerde	4,02	1,05			
Thorerde	3,44	0,40			
Ceritoxyd	0,77	0,11	} 10,19	1,00	1
Yttererde	37,15	7,39			
Uranoxydul	3,43	0,39			
Eisenoxydul	1,43	0,31	} 0,54		
Kalk	1,09	0,54			
Manganoxydul	} Spuren				
Bleioxyd					
Wasser	3,75				
	100,00.				

Der Fergusonit von Grönland bestand aus:

200 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die

	Hartwall.	Weber. ¹
Zinnsäure	1,00	0,95
Metallsäuren	47,75	48,84
Zirkonerde	3,02	6,98
Ceritoxyle	4,68	3,05
Yttererde	41,91	38,61
Uranoxydul	0,95	0,95
Eisenoxydul	0,81	1,35
	99,61	99,46.

In diesen Analysen ist die Thorerde übersehen worden, weshalb ein zu grosser Gehalt von Ceritoxiden erhalten wurde.

b. Rutil-Gruppe.

1) Rutil (Ti).

Tetragonal. P 84° 40'. Häufig Zwillinge mit der Zwillingsebene P ∞. Spec. Gewicht 4,2—4,3.

2) Ilmenorutil (R₂R₅ + nTi).

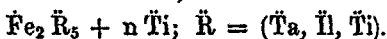
Tetragonal. P 84° 40'. Die Krystalle bestehen aus der Grund-Pyramide, welche gewöhnlich in der Richtung einer ihrer Polkanten verlängert ist und häufig Zwillinge mit der Zwillingsebene P ∞ bildet. Schwarz. Spec. Gew. 4,92—5,13.

Findet sich selten, in Begleitung von Phenakit, Beryll und Topas, auf einem Granitgange, welcher Miascit durchsetzt. Ilmengebirge, Sibirien.

Der Ilmenorutil bestand aus:

		Sauerstoff
Zinnoxyd	0,89	0,19
Titansäure	66,90	26,60
Tantalsäure	} 19,64	3,70
Unterilmensäure		
Kieselsäure	1,87	0,71
Eisenoxydul	10,18	2,26
Manganoxydul	0,77	0,17
Glühverlust	0,30	
	100,55.	

Aus dieser Analyse sowohl, als auch aus dem schwankenden hohen spec. Gewichte des Ilmenorutils geht klar hervor, dass derselbe als eine Heteromerie von Tapiolith mit Rutil zu betrachten sei, mit der Formel:



Verbindungen von Niobium und Ilmenium, etc. 201

Diese Constitution des Ilmenorutils erinnert sehr lebhaft an die des Titaneisens = $\text{FeTi} + n\text{Fe}$.

3) Tapiolith (Fe_2Ti_5).

Tetragonal. P 84° 52' (E. Nordenskjöld). Schwarze, stark glänzende Krystalle. Spec. Gewicht 7,17 — 7,37. Tammela, Finnland.

Der Tapiolith besteht nach Arppe aus:

	Sauerstoff	Gef. Prop.	Ang. Prop.
Zinnsäure	1,07	} 15,90	4,54
Tantalsäure	83,06		
Eisenoxydul	15,78	3,50	1,0
	99,91.		

Die chemische Constitution des Tapioliths kann allerdings noch nicht als definitiv festgestellt betrachtet werden, da es sehr wahrscheinlich ist, dass der Tapiolith, ebenso wie der Tantalit, Säuren der Niobmetalle enthalten dürfte, wodurch sich der Sauerstoffgehalt der Metallsäuren erhöhen würde. Deshalb wurde vorläufig angenommen, dass diese Proportion dieselbe wie im Tantalite = 1 : 5 sei.

Rhombische.

a. Polymignit-Gruppe.

1) Polymignit (R Ti).

Rhombisch. ∞ P 91° 44'; $\bar{P} \infty$ 108° 4' (Dana). Kleine, schwarze Krystalle, eingewachsen im Zirkonsyenite von Fredrikswärn. Zusammensetzung nach Berzelius:

	Sauerstoff	Proport.
Titansäure	46,80	18,38
Zirkonerde	14,14	3,72
Eisenoxydul	10,98	2,43
Manganoxydul	2,43	0,40
Ceritoxide	5,00	0,74
Yttererde	11,50	2,28
Kalk	4,14	1,16
Magnesia	} geringe Mengen	
Kali		
Kieselsäure		
Zinnoxid		
	94,45.	

202 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die

Die Zusammensetzung des Polymignits nähert sich also der Formel $\ddot{R}\ddot{R}$; doch sind erneuerte Untersuchungen nöthig, um diese Formel festzustellen.

2) Wöhlerit ($\ddot{R}_2\ddot{R}$).

Rhombisch. $\infty P 90^\circ 54'$; $\frac{1}{2} \bar{P} \infty 140^\circ 6'$ (Dana). Krystalle selten; gewöhnlich undeutlich tafelförmige Individuen, eingewachsen im Zirkonsyenite von Brevig. Honiggelb. Spec. Gewicht 3,41.

Als Zusammensetzung erhielt ich:

		Sauerstoff	Gef.Prop.	Ang.Prop.
Unterniobsäure	11,58	2,52	1,10	1,00
Kieselsäure	29,16	15,15		
Zirkonerde	22,72	5,97	16,04	1,0
Kalk	24,98	7,10		
Eisenoxydul	1,28	0,28		
Manganoxydul	1,42	0,34		
Talkerde	0,71	0,40		
Natron	7,63	1,95		
Wasser	1,33			
	<hr/>			
	100,81.			

Scheerer erhielt:

Unterniobsäure	14,47
Kieselsäure	30,62
Zirkonerde	15,17
Kalk	26,19
Eisenoxydul	1,91
Manganoxydul	1,55
Talkerde	0,40
Natron	8,39
Wasser	0,29
	<hr/>
	98,99.

Die Zusammensetzung des Wöhlerits entspricht daher der Formel: $\ddot{R}_2\ddot{R}$; $\ddot{R} = (\ddot{Zr}, \ddot{Ca}, \ddot{Na})$; $\ddot{R} = (\ddot{Si}, \ddot{Nb})$.

b. Aeschynit-Gruppe.

1) Aeschynit ($\ddot{R}\ddot{R}$).

Rhombisch. $\infty P 90^\circ 34'$; $\infty \bar{P} 2 127^\circ 19'$; $2 \bar{P} \infty 73^\circ 54'$ (G. Rose).

Schwarze Krystalle, eingewachsen in Granit. Bruch muschlig, glatt und glänzend. Spec. Gewicht 4,90—5,23. Miask.

Verbindungen von Niobium und Ilmenium, etc. 203

Als Zusammensetzung erhielt ich:

		Sauerstoff		Gef. Prop.	Ang. Prop.
Unterniobsäure	2,84	0,62	}	14,08	1,78
Unterilmensäure	25,80	6,03			
Titansäure	18,71	7,43	}	7,89	1,0
Thorerde	22,71	2,77			
Ceritoxyle	15,96	2,32	}	1,0	1,0
Yttererde	5,30	1,05			
Eisenoxydul	6,00	1,33	}	1,0	1,0
Kalk	1,50	0,43			
Glühverlust	1,70				
	100,72.				

Marignac erhielt:

		Sauerstoff		Gef. Prop.	Ang. Prop.
Zinnsäure	0,18	0,02	}	15,62	2,19
Metallsäuren	29,31	6,80			
Titansäure	22,14	8,90	}	7,13	1
Thorerde	15,75	1,86			
Ceritoxyle	24,09	3,57	}	1	1
Yttererde	1,12	0,22			
Eisenoxydul	3,17	0,70	}	1	1
Kalk	2,75	0,78			
Glühverlust	1,07				
	99,58.				

Bei vorstehender Berechnung der Analyse von Marignac wurde angenommen, dass die Metallsäuren von Niobium und Ilmenium die von mir gefundene Zusammensetzung hatten. Demnach wäre der Aeschynit nach der Formel $\ddot{R}\ddot{R}$; $\ddot{R} = (\text{Ce}, \text{Th})$; $\ddot{R} = (\text{Nb}, \text{Il}, \text{Ti})$ zusammengesetzt.

2). Euxenit ($\ddot{R}\ddot{R}$).

Die Krystallform des Euxenits ist noch nicht sicher bekannt; doch ist es wahrscheinlich, dass sie mit der des Aeschynits übereinstimmt, da der Euxenit, seiner Zusammensetzung nach, als ein Aeschynit betrachtet werden kann, in dem die Thorerde und die Ceritbasen durch Yttererde und Uranoxydul vertreten werden.

Nach Rammelsberg's Analyse besteht der Euxenit aus:

204 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die

		Sauerstoff	Gef. Prop.	Ang. Prop.
Metallsäuren	31,98	7,00	14,61	1,85
Titansäure	19,17	7,61		
Uranoxydul	19,52	2,90	7,88	1
Yttererde	18,23	3,62		
Ceritoxyle	2,84	0,41		
Eisenoxydul	4,77	1,05		
Kalk	1,19	0,33		
Alkalien	0,83	0,17		
Wasser	2,40			
	<u>100,98.</u>			

Bei der Berechnung der Sauerstoff-Proportion des Euxenits wurde angenommen, dass die metallische Säure aus Unterniobsäure (Nb) bestehe. Ich stützte mich dabei auf eine Beobachtung v. Kobell's, nach welcher die Metallsäure des Euxenits bei der Zinnprobe eine blaue Lösung gab, die beim Filtriren grün gefärbt durchs Filter ging. Dies ist die Reaction der Unterilmensäure.

Die Zusammensetzung des Euxenits entspricht mithin der Formel: $\text{R}\ddot{\text{R}}; \ddot{\text{R}} = (\text{Y}, \text{U}); \ddot{\text{R}} = (\text{Nb Ti})$.

c. Wolfram-Gruppe.

1) Wolfram ($\text{R}\ddot{\text{W}}$).

Monoklinoëdrisch. $\infty \text{P} 89^\circ 12'$; $\infty \ddot{\text{P}} 100^\circ 37'$; — $\text{P} \infty 61^\circ 54'$ (Descloizeaux).

Zusammensetzung: $\text{R}\ddot{\text{W}}; \ddot{\text{R}} = (\text{Fe}, \text{Mn})$.

2) Columbit ($\text{R}\ddot{\text{C}}$).

Rhombisch. $\infty \text{P} 135^\circ 40'$; $\infty \ddot{\text{P}} 101^\circ 26'$; $2 \ddot{\text{P}} \infty 62^\circ 40'$; $\text{P} 104^\circ 10'$, $151^\circ 0'$ (Polkanten), $83^\circ 8'$ (Mittelkanten). (Schrauf).

Zusammensetzung: $\text{R}\ddot{\text{C}}; \ddot{\text{R}} = (\text{Fe}, \text{Mn}); \ddot{\text{R}} = (\text{Nb}, \text{H}, \text{Ta})$.

Der Columbit findet sich, gewöhnlich im krystallinirten Zustande, eingewachsen in Granit an folgenden Orten: Bodenmais, Chanteloube, Miask, Haddam, Middletown, Chesterfield und Tammela. Die schönsten Krystalle kommen zu Arksufjord in Grönland, eingewachsen in Kryolith vor. Das spec. Gewicht der Columbite ist wegen ihres schwankenden Gehalts von Tantsäure sehr verschieden, nämlich 5,37—6,46. Am wenigsten Tantsäure

Verbindungen von Niobium und Ilmenium, etc. 205

enthalten die Columbite von Grönland und Miask mit den spec. Gewichten von 5,37—5,43.

Ich habe Columbite von den verschiedensten Fundorten untersucht und bei allen eine ganz gleiche stöchiometrische Constitution gefunden, welche der Formel $R\ddot{u}$ entspricht.

a. Columbit von Bodenmais.

(Spec. Gewicht 6,29.)

		Sauerstoff		Gef. Prop.	Ang. Prop.
Zinnsäure	0,38	0,07	} 13,59	2,92	3,0
Tantalige Säure	24,23	3,00			
Niobige Säure	36,93	6,41			
Ilmenige Säure	18,84	3,51			
Eisenoxydul	14,11	3,13	} 4,57	1	1
Manganoxydul	4,13	0,92			
Talkerde	1,27	0,50			
Kupferoxyd	0,12	0,02			
	99,99.				

b. Columbit von Haddam.

(Spec. Gewicht 5,80.)

		Sauerstoff		Gef. Prop.	Ang. Prop.
Zinnsäure	0,40	0,08	} 13,07	2,99	3,0
Wolframsäure	0,26	0,05			
Tantalige Säure	11,77	1,06			
Niobige Säure	41,17	7,15			
Ilmenige Säure	25,74	4,79	} 4,57	1	1
Eisenoxydul	14,06	3,12			
Manganoxydul	5,63	1,26			
Talkerde	0,94	0,19			
	98,97.				

c. Columbit von Miask.

(Spec. Gewicht 5,43.)

Metallsäuren	80,17
Eisenoxydul	8,50
Manganoxydul	6,09
Yttererde	2,00
Uranoxydul	0,50
Talkerde	2,44
	100,00.

Yttererde und Uranoxydul stammen offenbar von Samarskit ab, welcher den Columbit von Miask begleitet,

206 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die und mit ihm, in Folge der gleichen Form beider Mineralien, zusammenkrystallisirt.

d. Columbit von Grönland.

(Spec. Gewicht 5,40.)

		Sauerstoff	Gef. Prop.	Ang. Prop.
Tantalige Säure	0,56	0,08		
Niobige Säure	38,27	6,64	14,12	2,97
Ilmenige Säure	89,73	7,40		
Eisenoxydul	16,54	3,67	4,81	1
Manganoxydul	5,00	1,12		
Talkerde	0,08	0,02		
	<u>100,16.</u>			

Zu dieser Analyse des Columbits von Grönland wäre aber zu bemerken, dass der Gehalt dieser Columbite an ilmeniger Säure grossen Schwankungen unterworfen ist. Bei der Untersuchung eines anderen Krystalls fand ich kürzlich nur einen Gehalt von 8 p.C. ilmeniger Säure.

3) Mengit.

Homöomorph mit Columbit. ∞ P 136° 20'; P 157° 21', 101° 10' (Polkanten). Comb. ∞ P. ∞ P 3. P. (G. Rose).

Kleine schwarze Krystalle, eingewachsen in Albit. Miask.

Die Zusammensetzung des Mengits ist noch unbekannt, unterscheidet sich aber nach G. Rose wesentlich von der des Columbits dadurch, dass der Mengit von erwärmter concentrirter Schwefelsäure fast vollständig aufgelöst wird. In dieser Auflösung fanden sich: Titansäure, Zirkonerde und Eisenoxydul.

4) Samarskit (R R).

Homöomorph mit Columbit. ∞ P 135°—136°.

Findet sich zu Miask in mit Columbit verwachsenen Krystallen, eingewachsen in Granit. Farbe schwarz. Bruch glatt, stark glänzend und flachmuschlig. Spec. Gewicht 5,89—5,74. Zusammensetzung: R R.

Die qualitative Zusammensetzung des Samarskits ist sehr schwankend, indem in manchen Krystallen R vorzugsweise von Uranoxydul und Eisenoxydul, in anderen dagegen vorzugsweise von Yttererde gebildet wird.

Verbindungen von Niobium und Ilmenium, etc. 207

Man kann daher zwei Varietäten von Samarskit unterscheiden, nämlich:

- a. Uran-Samarskit (Uranotantal G. Rose).
- b. Ytter-Samarskit (Ytterilmenit).

a. Uran-Samarskit.

Derselbe bestand nach meinen Versuchen aus:

		Sauerstoff		Gef. Prop.	Ang. Prop.
Zinnsäure	0,35	0,07	}	14,48	2,07
Tantalsäure	7,19	1,35			
Unterilmensäure	19,84	4,64			
Unterniobsäure	25,10	5,49			
Titansäure	7,39	2,93			
Thorerde	4,47	0,53	}	7,00	1
Yttererde	14,00	2,78			
Uranoxydul	10,58	1,25			
Eisenoxydul	10,70	2,31			
Talkerde	0,34	0,13			
	99,96.				

Finkner und Steffens erhielten:

	Finkner	Steffens
Zinnoxid	0,05	0,63
Wolframsäure	1,36	—
Metallsäuren	47,47	50,17
Zirkonerde (?)	4,35	4,25
Thorerde	6,05	5,55
Yttererde	12,61	15,90
Ceritoxide	3,31	—
Uranoxydul	10,95	10,46
Eisenoxydul	11,08	10,55
Manganoxidydul	0,96	1,61
Talkerde	0,14	0,04
Kalk	0,73	0,64
Kupferoxyd	0,25	—
Glühverlust	0,45	0,40
	99,76	100,20.

Was die von Finkner und Steffens angegebene Zirkonerde anbelangt, so habe ich dieselbe bei wiederholten Nachsuchungen nicht finden können. Dagegen erhielten die Samarskite stets Titansäure, welche Finkner und Steffens nicht angeben; es ist daher wahrscheinlich,

208 Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die
dass die angebliche Zirkonerde aus unreiner Titansäure
bestand.

b. Ytter-Samaraskit (Ytterilmenit).

(Spec. Gewicht 5,89.)

Derselbe bestand aus:

Metallsäuren	55,09
Titansäure	3,00
Thorerde	2,33
Yttererde	21,03
Ceritoxyd	2,48
Uranoxydul	3,01
Eisenoxydul	11,07
Manganoxydul	0,26
Kalk	0,80
	<hr/>
	99,57.

d. Ferroilmenit-Gruppe.

1) Ferroilmenit ($\text{R}\ddot{\text{R}}_2$).

Der Ferroilmenit ist bis jetzt nur in einem Exemplare bekannt, welcher aus der Sammlung von Shepard stammt und mir unter der Bezeichnung: Columbit von Haddam zugestellt wurde.

Der Ferroilmenit bildete eine derbe Masse, die zusammen mit Beryll in Granit eingewachsen war. Spec. Gewicht 6,28.

Seiner chemischen Constitution nach bildet der Ferroilmenit ein Mittelglied zwischen Columbit und Tantalit.

Wie der Tantalit enthält der Ferroilmenit Metallsäuren, die nach dem Typus R zusammengesetzt sind, aber die Proportion von Säuren und Basen ist in beiden Mineralien verschieden.

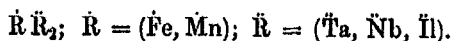
Der Ferroilmenit ist nach der Formel $\text{R}\ddot{\text{R}}_2$ zusammengesetzt, während die Formel des Tantalits $\text{R}_2\ddot{\text{R}}_3$ ist. Auch enthält der Ferroilmenit viel weniger Tantsäure als der Tantalit, weshalb auch sein spec. Gewicht viel niedriger ist, als das des Tantalits, nämlich nur 6,28 statt 7,0—8,0.

Verbindungen von Niobium und Ilnenium, etc. 209

Die Zusammensetzung war:

		Sauerstoff	Proportion
Zinnsäure	0,50	0,10	} 16,92 4,0
Tantalsäure	40,95	7,72	
Unterniobsäure	16,23	3,55	
Unterilmensäure	23,74	5,55	
Eisenoxydul	14,30	3,17	} 4,22 1
Manganoxydul	4,28	1,05	
Wolframsäure	} sehr geringe		
Titansäure	} Mengen		
100,00.			

Die Formel des Ferroilmenits ist daher:



e. Tantal-Gruppe.

1) Tantalit ($\ddot{R}_2 \ddot{R}_5$).

Rhombisch. $\infty P \angle 122^\circ 53'$; $\ddot{P} \infty 113^\circ 48'$; $3 \ddot{P} \infty 54^\circ$;
(Nordenskjöld).

Der Tantalit findet sich selten in deutlichen Kristallen, meistens derb und eingesprengt in Granit. Bruch uneben. Farbe schwarz. Pulver braun. Spec. Gew. 7,0—8,0.

Der Tantalit ist ein seltenes Mineral, da er nur an folgenden Orten vorkommt: Kimito und Tammela in Finnland, Finbo und Broddbo bei Fahlun in Schweden und Chonteloube bei Limoges in Frankreich.

Ogleich wir bereits eine grosse Anzahl von Analysen des Tantalits besitzen, so geben doch die meisten derselben kein wahres Bild seiner Constitution, da in denselben das Vorkommen der Säuren der Niobmetalle übersehen wurde.

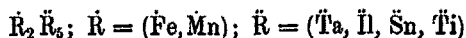
Es lassen sich daher nur zwei Analysen mit einander vergleichen, nämlich die Analysen des Tantalits von Kimito, welche von mir und Marignac ausgeführt wurden.

Nach meinen Versuchen hatte dieser Tantalit ein spec. Gewicht von 7,12 und bestand aus:

210 Hermann: Unters. üb. d. Verb. v. Ilmenium etc.

		Sauerstoff	Gef. Prop.	Ang. Prop.
Zinnsäure	6,94	1,48	16,78	5,01
Tantalsäure	68,30	12,88		
Unterilmensäure	9,38	2,18		
Titansäure	0,61	0,24		
Eisenoxydul	9,49	2,10	3,35	1
Manganoxydul	5,00	1,12		
Talkerde	0,33	0,13		
Kupferoxyd	Spur			
	100,00.			

Hiernach ist der Tantalit nach der Formel:



zusammengesetzt.

Dass die vorstehend als Unterilmensäure angeführte Substanz wirkliche Unterilmensäure war, ergab sich aus der Zusammensetzung des blättrigen Kalium-Metallfluorids und aus ihrem Verhalten bei der Zinnprobe, wobei eine Lösung entstand, die beim Filtriren sogleich rothbraun gefärbt durchs Filter ging. Ich vermute daher, dass auch die in nachstehender Analyse von Marignac als Niobsäure aufgeführte Substanz Unterilmensäure war.

Der von Marignac untersuchte Tantalit von Kimito bestand aus:

Zinnsäure	6,10
Tantalsäure	65,60
Niobsäure (?)	10,88
Eisenoxydul	8,95
Manganoxydul	6,61
Titansäure	geringe Menge
	<u>98,14.</u>

Zur Kenntniss einiger Chromverbindungen;

von

L. Julius Heintze.

Die Amido-Verbindungen, welche besonders der organischen Chemie eigenthümlich sind, werden bekanntlich durch Einwirkung des Ammoniak auf organische Säurechloride erhalten. Auf Anregung des Herrn Professor Kolbe habe ich versucht, auf diesem Wege zu den Amido-Chromverbindungen zu gelangen. Durch die von Peligot zuerst beschriebenen Chlorochromate, welche auch als die Metallverbindungen des Chromsäurechlorids oder der gechlorten Chromsäure betrachtet werden können, schien es möglich, die den Amidn der organischen Chemie entsprechenden Amido-Chromverbindungen zu erhalten.

In welcher Weise mir die Lösung dieser Aufgabe gelungen ist, mögen nachstehend beschriebene Versuche zeigen.

Dieselben wurden hauptsächlich mit dem Kaliumsalz des Chromsäurechlorids, dem Kaliumchlorochromat, an gestellt. Zu seiner Darstellung benutzte ich die von Peligot gegebene Vorschrift.

Kaliumbichromat wird mit Chlorwasserstoffsäure im Verhältniss von drei zu vier Theilen übergossen und bis zur Lösung mässig erhitzt. Eine schwache Entwicklung von Chlor scheint ohne Nachtheil zu sein. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus heisser Chlorwasserstoffsäure wurde es in schönen zolllangen Nadeln erhalten.

Durch Zerreiben in einen feinen Krystallbrei verwandelt, wurde es mittelst der Bunsen'schen Luftpumpe von adhärender Mutterlauge befreit, in den luftverdünnten Raum über Schwefelsäure gebracht und schliesslich zwischen Fliesspapier vollständig getrocknet. Bekanntlich giebt dieses Salz schon bei mässig erhöhter Temperatur Chlor ab, es war deshalb beim Trocknen jede Anwendung von Wärme zu vermeiden.

212 Heintze: Zur Kenntniss ein. Chromverbindungen.

Zu den folgenden Versuchen wurde es stets als solches lufttrocknes Pulver der Einwirkung des Ammoniakgases ausgesetzt.

Einwirkung des Ammoniaks auf Kaliumchlorochromat.

Bei diesen, wie bei späteren Versuchen, befand sich das getrocknete Salz in einer zweihalsigen, geräumigen Flasche. Durch diese wurde ein kräftiger Strom von getrocknetem, reinen Ammoniakgas geleitet. Das rothgelbe Salz nahm sofort in der ammoniakalischen Atmosphäre an der Oberfläche eine braune Farbe an. Obgleich, wie bemerkt, das Salz als völlig trocknes Pulver angewandt war, backte es bald zu einem Salzkuchen zusammen, der erst von Neuem zerrieben werden musste, um die Einwirkung des Gases auf die gesammte Salzmasse möglich zu machen. Die Temperatur steigerte sich hierbei auf ungefähr 30—40° C. Durch häufiges Umschütteln wurde die Reaction unterstützt. Nachdem, je nach der angewandten Menge Substanz, in kürzerer oder längerer Zeit diese wieder die Temperatur der umgebenden Atmosphäre angenommen hatte, wurde die Einleitung des Gases unterbrochen.

Das Product war ein Pulver von dunkelbrauner Farbe. Mit wenig Wasser übergossen, ging gebildetes Chlorammonium in Lösung. Im Rückstand blieb ein Salz, welches in siedendem Wasser gelöst, sich beim Erkalten in schönen Krystallen abschied. Mit Natronlauge übergossen, gaben sie jedoch keine Ammoniakreaction. Die qualitative Analyse zeigte, dass es aus Chrom, Kalium und Sauerstoff zusammengesetzt war. Das wiederholt umkrystallisirte Salz, bei 100° C getrocknet, wurde der Analyse unterworfen und gab folgende Zahlen:

- I. 1,233 Substanz in wässriger Lösung mit schwefliger Säure reducirt und mit Ammoniak als Oxyd gefällt, gab 0,777 geglühtes Chromoxyd, entsprechend 0,531 Cr = 43,06 p.C. Cr.

Heintze: Zur Kenntniss ein. Chromverbindungen. 213

Der aus dem verdampften Filtrat in Ammoniak-Atmosphäre geglühte Rückstand gab 0,588 K_2SO_4 , entsprechend 0,265 K = 21,49 p.C. K.

II. 1,380 Substanz gaben 0,877 Cr_2O_3 , entsprechend 0,597 Cr = 43,63 p.C. Cr; ferner 0,669 K_2SO_4 , entsprechend 0,299 K = 21,74 p.C. K.

Die Verbindung wäre sonach als $Cr_3O_8(OK)_2$ anzusprechen.

	Ber.	Gef. I.	II.
Cr_3	157,44	43,395	43,06
K_2	78,20	21,609	21,49
O_8	128,00	39,996	—
	<u>363,64</u>	<u>100,000</u>	—

Der Körper könnte als eine Verbindung von 3 CrO_2 mit 2 OK angesehen werden:

CrO_2 OK

CrO_2

CrO_2 OK

Die Entstehung dieses Salzes scheint auf Grund einer ziemlich verwickelten Umsetzung zu erfolgen, und es bildet sich wahrscheinlich noch eine zweite, bis jetzt unbekannte Chromverbindung. Ich beabsichtige, diese neben Chlorammonium und Chlorkalium auftretenden Produkte in diesem Sinne noch zu untersuchen.

In Alkohol und Aether ist das Salz unlöslich. Aus seiner wässerigen Lösung krystallisirt es in schönen, glänzenden, braunrothen hexagonalen Blättern, aus concentrirten Lösungen in blumenkohlartigen Krystallmassen.

Eine kalt gesättigte Lösung enthält circa 9 p.C. Salz. Die Lösung hat eine tief braunrothe Farbe. Gegen Pflanzenfarben verhält sie sich neutral. Mit Schwefelsäurehydrat und Chlornatrium erhitzt, wird Chromsäurechlorid entwickelt.

Gegen die gewöhnlichen Reagentien zeigt es kein abweichendes Verhalten von dem ähnlicher Chromsalze.

Die Reaction war hier in einem andern Sinne, als erwartet war, vor sich gegangen. Das Chloratom war zwar ausgetreten, Ammoniak aber nicht dafür eingetreten. Es schien daher geboten, das Kaliumchlorochromat in einer Lösung, oder in einer Flüssigkeit suspendirt in Anwen-

214 Heintze: Zur Kenntniss ein. Chromverbindungen.

zung zu bringen. Da es sich aber nur in Chlorwasserstoffsäure ohne Zersetzung löst, von Wasser aber bekanntlich unter Regenerirung von Kaliumbichromat und Chlorwasserstoffsäure zerlegt wird, so liess sich der erste Weg nicht einschlagen. Es wurde deshalb in einer Flüssigkeit suspendirt. Von den hier in Frage kommenden Substanzen liess sich bei den lebhaft oxydirenden Eigenschaften des Salzes Alkohol nicht anwenden. Benzol wird zwar nicht oxydirt, löst aber auch das Ammoniak nicht merklich. Absolut reiner Aether, aus käuflichem Aether durch mehrmaliges Waschen, Trocknen und Rectificiren von Alkohol vollständig befreit, wurde von Kaliumchlorochromat nicht merklich angegriffen.

In eine dreihalsige, geräumige Flasche, die zur Hälfte mit Aether gefüllt war, wurde das fein zerriebene Salz unter gleichzeitiger Entwicklung eines Ammoniakstromes in kleinen Portionen nach und nach eingetragen. Nachdem der Aether gesättigt war, wurde der bei Beginn starke Strom gemässigt. Um Verlust durch das reichliche Verdunsten des Aethers zu vermeiden, wurden mehrere Woulf'sche Flaschen durch Gasleitungsröhren, und die letzte mit einem aufrechten Kühler verbunden, in dem der verdunstende Aether zurückfloss. Es trat bald eine ziemliche Erhöhung der Temperatur ein. Die Farbe des Salzes ging aus rothgelb in gelb, fast schwefelgelb über. Die Einwirkung dauerte mehrere Stunden. Hierauf wurden die Flaschen fest verschlossen, und nachdem sie öfters umgeschüttelt waren, nach 24 Stunden geöffnet. Der Aether wurde durch Decantation getrennt und nach seiner völligen Verdunstung die gesammte Salzmasse mit Wasser übergossen. Sie löste sich mit rothgelber Farbe und als Rückstand blieb ein unlösliches Pulver. Aus der verdampften und filtrirten Lösung schieden sich beim Erkalten schöne, granatrothe, prismatische Krystalle ab. Auf dem Filter gesammelt, wurden sie durch rasches Waschen mit Wasser von der anhängenden Mutterlauge befreit. Die zerriebenen, zwischen Fliesspapier getrockneten Krystalle gaben, mit kalter Natronlauge übergossen, keine Ammoniakreaction; als sie aber im Probir-

röhren einige Zeit damit gekocht wurden, entwich Ammoniak in grosser Menge. Sie enthielten ferner Chromsäure und Kalium. Das zuerst auskrystallisirte Salz, welches durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt war, wurde, bei 100° C getrocknet, der Analyse unterworfen.

I. 0,854 Substanz in Wasser gelöst, die Chromsäure durch Alkohol und Salzsäure reducirt und durch Fällung mittelst Ammoniak als Chromoxyd bestimmt, gaben 0,418 Cr₂O₃, entsprechend 0,286 Cr = 89,49 p.C. Cr. Das zur Trockne verdampfte Filtrat gegläht hinterliess 0,408 KCl, entsprechend 0,215 K = 25,17 p.C. K.

0,236 Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale verbrannt, gaben 0,08 H₂O, entsprechend 0,0033 H = 1,39 p.C. H.

1,8 Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale nach Dumas' Methode verbrannt, gaben 98,55 Cc. N bei 13° C und 765 Mm. Barometerstand bei 0° C und 760 Mm., entsprechend 95,771 Cc. N = 0,1201 N = 9,2 p.C. N.

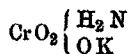
II. 0,898 Substanz mit schwefliger Säure reducirt, gaben 0,438 Cr₂O₃, entsprechend 0,3 Cr = 33,5 p.C. Cr,

ferner 0,503 K₂SO₄, entsprechend 0,225 K = 25,08 p.C. K.

0,426 Substanz gaben 0,051 H₂O, entsprechend 0,056 H = 1,32 p.C. H.

2,01 Substanz gaben 156 Cc. N bei 26° C und 766 Mm. Barometerstand, entsprechend 0,1908 N = 9,12 p.C. N.

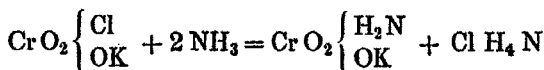
Die Verbindung lässt sich sonach ansprechen, als:



Diese Formel würde verlangen:

	Ber.	I. Gef.	II.
Cr	52,48	33,52	33,49
H ₂	2,00	1,28	1,39
N	14,00	9,00	9,20
K	39,10	25,01	25,17
O ₃	48,00	31,19	—
	155,58	100,00	—

Seine Entstehung interpretirt folgende Gleichung:



Es ist nur löslich in Wasser. Die kalt gesättigte wässrige Lösung enthält ca. 13 p.C. Salz.

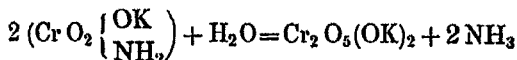
Mit Natronlauge, selbst concentrirter, übergossen, ist nicht der geringste Ammoniak-Geruch zu bemerken. Beim

216 Heintze: Zur Kenntniss ein. Chromverbindungen.

Erhitzen aber bis zum längeren, lebhaften Kochen beginnt sich das Salz zu zersetzen und Ammoniak in grosser Menge zu entwickeln.

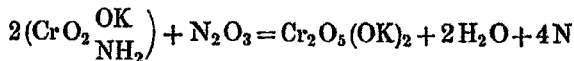
Manche organische Amide entstehen leicht durch Erhitzen des Ammoniaksalzes unter Austritt von Wasser; umgekehrt können diese regenerirt werden, wenn man sie unter hohem Druck der Einwirkung des Wassers aussetzt. Eine ähnliche Erscheinung zeigt auch das Kaliumamidochromat. Einer kalt gesättigten Lösung wurden noch einige Gramme des Salzes zugesetzt und im hermetisch verschlossenen Rohr einige Stunden auf 100° C erhitzt. Der vorher ungelöst gebliebene Theil des Salzes schied sich beim Erkalten nicht wieder ab; offenbar hatte das Salz eine Veränderung erfahren. Nach dem Oeffnen der Röhre, in der kein Druck vorhanden war, wurde ein Theil der Flüssigkeit zu kalter Natronlauge gebracht; sofort trat ein deutlicher Ammoniak-Geruch auf. Die übrige Flüssigkeit wurde in einer Schaal in den Exsiccator gestellt. Nach einiger Zeit gab dieselbe keine Ammoniak-Reaction mehr, und aus der verdampften Lösung schieden sich Krystalle von Kaliumbichromat ab.

Beistehende Gleichung interpretirt diese Reaction:



Amide werden, in wässriger Lösung mit salpetriger Säure behandelt, in die freie Säure unter Entwicklung von Stickstoff zersetzt. Benzamid zerfällt in Benzoësäure und Stickstoff.

Eine analoge Zersetzung erleidet das Kaliumamidochromat, in wässriger Lösung der Einwirkung der salpetrigen Säure ausgesetzt. Die rothgelbe Lösung färbt sich dunkel und aus der verdampften Lösung scheidet sich Kaliumbichromat ab, gemäss der Gleichung:



Gegen die übrigen Reagentien zeigt es kein von ähnlichen Chromverbindungen abweichendes Verhalten. Es ist

mir nicht gelungen, mit Platinchlorid, Quecksilberchlorid oder Silbernitrat entsprechende Amidverbindungen zu erhalten

Bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Kaliumchromat entsteht neben dem Kaliumamidochromat, wie schon erwähnt, ein dunkler amorpher Körper, welcher unlöslich im Filter zurückbleibt. Gesammelt und getrocknet, stellt er ein chocoladefarbiges Pulver dar. Es wird bei diesem Process nur in geringer Menge erhalten. Eine etwas grössere Quantität entstand, als die Einwirkung unter dem Drucke einer Quecksilbersäule von 1—2 Decimetern geschah. Gegen die verschiedenen Lösungsmittel, wie Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, verhielt es sich völlig indifferent. In Säuren oder starken Alkalien löste es sich nach längerem Erhitzen unter Zersetzung mit grüner Farbe auf. Wurden die sauren Lösungen mit Platinchlorid oder Quecksilberchlorid versetzt, so war ebenfalls kein Niederschlag zu bemerken. Mit concentrirter Natronlauge zeigte sich erst nach längerem Kochen eine lebhafte Ammoniak-Entwickelung. Auf Platinblech sowohl, als auch im Röhrchen erhitzt, blieb unter Wasser- und Ammoniak-Ausgabe grünes Chromoxyd zurück. Trotz einer grossen Anzahl von Chrom-, Stickstoff- und Wasserstoff-Bestimmungen, welche ich machte, ist es mir nicht gelungen, übereinstimmende Resultate zu erhalten. Man könnte es vielleicht für unreines Stickstoffchrom halten, dessen Entstehung möglich war. Ufer hat aber nachgewiesen, dass dieses selbst in concentrirten Mineralsäuren unlöslich ist. Wie ich mich überzeugt habe, geht der von mir gefundene Körper bei fortgesetzter Behandlung mit verdünnter Salzsäure vollständig in Lösung. Im Rohr mit Wasser eingeschmolzen und längere Zeit auf 100° C erhitzt, löst er sich ebenfalls mit grüner Farbe.

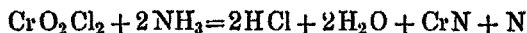
Die Analysen scheinen auf eine Zusammensetzung von $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{N}$ hinzudeuten. Sie gaben jedoch, wie schon bemerkt, zu wenig übereinstimmende Zahlen.

Einwirkung des Ammoniaks auf Chromsäurechlorid.

In dem Kaliumchlorochromat sind die zwei Valenzen des zweiwerthigen Chromsäureradicales durch das nur lose gebundene Chloratom einerseits, und die Kali-Gruppe andererseits gesättigt. Es schien nun wahrscheinlich, dass in einer Verbindung, welche auch die zweite Valenz, statt durch Kali, durch Chlor ersetzt hat, in dem Chromsäurechlorid, die beiden Chloratome durch Amid vertreten werden und man auf diese Weise zu dem Chromsäurediamin gelangen könnte.

Das Chromsäurechlorid, dessen Eigenschaften sich in so vielfacher Weise denen der organischen Säurechloride nähern, wurde nach den üblichen Methoden dargestellt und durch mehrmalige Rectification bei einem Siedepunkt, der zwischen 117–118° C schwankte, vollständig rein erhalten.

J. von Liebig¹⁾ hat schon im Jahre 1831 die Einwirkung des Ammoniaks auf dreifach Chlorchrom, wie er es bezeichnete, studirt. Er fand, dass die Reaction unter Feuererscheinung vor sich geht, und sah das Gefäss mit einem purpurrothen Feuer angefüllt, welches so lange anhält, bis das Chlorchrom gesättigt war. Das Product, welches er erhielt, glaubte er für metallisches Chrom halten zu müssen. Es war ein braunes Pulver, welches unter dem Polirstahl metallischen Glanz annahm. Schroetter²⁾ wiederholte später diese Versuche. Durch theoretische Betrachtungen veranlasst, hielt er jenes Pulver nicht für metallisches Chrom, sondern für Stickstoffchrom. Er erhielt ein wahrscheinlich mit Chromoxyd verunreinigtes Stickstoffchrom und stellte folgende Gleichung auf:



Das reine Ammoniakgas wird sonach in Berührung mit Chromsäurechlorid zersetzt. Um die heftige Reaction

¹⁾ Pogg. Ann., 21, 359.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 37, 148.

zu schwächen, wurde das Ammoniak mit atmosphärischer Luft verdünnt. Beide Gase waren vor ihrem Zusammenreffen auf entsprechende Weise getrocknet. Das Gasgemenge enthielt ungefähr auf ein Volumen Ammoniak vier Raumtheile Luft, und wurde schliesslich, um die Geschwindigkeit des durchströmenden Gasstromes beurtheilen zu können, durch eine etwas Benzol enthaltende Flasche geleitet. Das Chromsäurechlorid befand sich in einem Kölbchen, welches von Eis umgeben war. Anfänglich schien das Gas theilweise absorbirt zu werden. Nach einiger Zeit begann die Temperatur zu steigen und endlich wurde unter lebhafter Feuererscheinung das Chromsäurechlorid unter Zersetzung des Ammoniaks reducirt. Bei Wiederholung dieses Versuches, wobei das Kölbchen nicht im Eise stand, wurden dieselben Erscheinungen beobachtet. Im Rückstand blieb ein Körper, der, gewaschen und getrocknet, ein zartes, sammetartiges Pulver von lebhaft hellgrüner Farbe darstellte. Die Untersuchung zeigte, dass es reines Chromoxyd war.

Da die abgeänderten Versuche nicht das erwartete Resultat hatten, schien es mir nicht wahrscheinlich, auf diesem Wege zu den gesuchten Verbindungen zu gelangen, und vielmehr angezeigt, statt des „trocknen“, den nassen Weg zur Anwendung zu bringen.

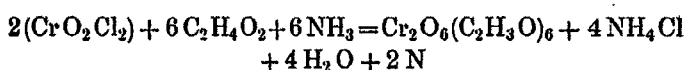
Dr. Carstanjen hat gelegentlich einer Untersuchung über die Einwirkung des Chromsäurechlorids auf aromatische Kohlenwasserstoffe gefunden, dass sich dieses ohne Zersetzung in Eisessig löst.

Es wurde deshalb eine verdünnte Lösung von Chromsäurechlorid in Eisessig dargestellt, und auf diese das reine Ammoniakgas einwirken gelassen.

Ein Kölbchen mit dieser Lösung wurde in eine Kältemischung gestellt, und das Ammoniakgas langsam ein geleitet. Die Reaction ging sehr ruhig von Statten. Es trat zwar eine Erhöhung der Temperatur ein, aber diese war nicht bedeutend, das Gas wurde in reichlicher Menge aufgenommen. Nach mehreren Stunden, als dasselbe nicht mehr absorbirt wurde, unterbrach ich das Einleiten. Die

220 Heintze: Zur Kenntniss ein. Chromverbindungen.

anfänglich dunkelbraune Flüssigkeit hatte sich in eine steife consistente Masse von grasgrüner Farbe verwandelt, und der penetrante Geruch nach Mäuseexcrementen, der die Bildung von Acetamid verrieth, war bemerkbar. Eine nähere Untersuchung ergab, dass sich essigsäures Chromoxyd, Acetamid und Chlorammonium gebildet hatte. Beistehende Gleichung interpretirt den Process:



Noch eine Erscheinung glaube ich hier erwähnen zu sollen. Nach dem Trocknen der Salzmasse war in dem Pulver eine grosse Zahl kleiner glasglänzender Krystalle zu bemerken. Mechanisch getrennt, zeigte sich, dass sie vollkommen regelmässig ausgebildete Hexaëder von Chlorammonium waren.

Chromsäurechlorid löst sich ebenfalls ohne Veränderung in Chloroform. Auf eine mässig verdünnte Lösung von Chromsäurechlorid in Chloroform wurde ein schwacher Strom Ammoniak geleitet. Die Reaction ist ziemlich energisch, die Temperatur steigt nicht unbedeutend. Die Mischung stösst Salmiaknebel aus; die Masse beginnt nach einiger Zeit steif zu werden, und es werden selbst weite Gasleitungsröhren leicht verstopft. In Folge der bis nahe an den Siedepunkt des Chloroforms steigenden Temperatur und des dadurch bedingten raschen Verdampfens des Chloroforms einerseits, und der Bildung eines braunen Körpers andererseits, wurde die anfänglich helle, klare Flüssigkeit ziemlich fest, so dass ein wiederholter Zusatz von Chloroform nöthig war. Nachdem das Ammoniak einige Stunden lang eingeleitet, und eine verhältnissmässig grosse Menge des Gases beinahe vollständig absorhirt war, begann die Temperatur zu fallen und die Masse schien mit Ammoniak gesättigt zu sein. Das Product war ein amorpher Körper von brauner Farbe. Mit Hilfe der Wasserluftpumpe wurde er im Filter von dem Chloroform befreit und durch scharfes Abpressen trocken erhalten. Das mit viel Wasser über-

Heintze: Zur Kenntniss ein. Chromverbindungen. 221

gossene Product wurde filtrirt, und im Rückstand ein brauner Körper erhalten.

Die Untersuchung zeigte, dass sich wiederum keine Amidverbindung gebildet hatte; mit Natronlauge über-gossen, erfolgte sofort eine starke Ammoniak-Ausgabe. Er ist im trocknen Zustand ein chocoladenbraunes Pulver, un-löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig, schwer löslich in Wasser, leicht löslich dagegen in concentrirten Säuren, aus denen es sich als amorphes Pulver wieder abscheiden lässt. Zwischen zwei Uhrschildchen bei 100° C getrocknet, wurde es der Analyse unterworfen.

I. 0,938 Substanz in Salzsäure gelöst, mittelst Alkohol reducirt und durch Ammoniak gefällt, gaben 0,002 Cr₂O₃, entsprechend 0,460 Cr = 48,98 p.C. Cr.

0,658 Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale ver-brannt, gaben 0,149 H₂O, entsprechend 0,105 H = 2,5 p.C. H.

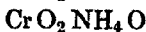
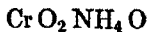
1,135 Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer nach Dumas verbrannt, gaben 82,0 Cc. N bei 23° C und 761 Mm. Baro-meterstand, entsprechend 0,10081 N = 8,78 p.C. N.

II. 1,82 Substanz wie oben gaben, 0,942 Cr₂O₃, entsprechend 0,6465 Cr = 48,98 p.C. Cr.

1,358 Substanz verbrannt, wie oben, gaben 0,306 H₂O, entsprechend 0,034 H = 2,50 p.C. H.

0,755 Substanz gaben, verbrannt, wie oben, 53,0 Cc. N bei 3° C und 761 Mm. Barometerstand, entsprechend 0,06055 N = 8,74 p.C. N

Nach der procentischen Zusammensetzung lässt es sich ansprechen als:



	Ber.	Gef.	
		I.	II.
Cr ₃ = 157,44	48,911	48,95	48,98
H ₃ = 8,00	2,487	2,50	2,50
N ₃ = 23,00	8,711	8,78	8,74
O ₃ = 123,00	89,890		
	<u>321,44</u>		
	100,000		

Im Probirröhrchen erhitzt, entwickelt es Ammoniak und Wasser, Chromoxyd bleibt im Rückstand. Es löst sich, wenn auch schwierig, in Wasser mit braungelber Farbe.

222 Heintze: Zur Kenntniss ein. Chromverbindungen.

Die Verbindung würde als das Ammoniumoxyd-Salz von 3CrO_2 aufzufassen sein, einer Säure, die schon von Thorpe beschrieben ist.

Thorpe¹⁾ hat das Chromsäurechlorid im zugeschmolzenen Rohr bei einer Temperatur von $180\text{--}190^\circ$ drei bis vier Stunden lang erhitzt. Es wird hierbei in eine feste Substanz verwandelt. Beim Oeffnen der Röhre entweicht viel Chlor. Um die erhaltene schwarze Substanz völlig von dem Chlor und dem unzersetzten Chromsäurechlorid zu befreien, wurde diese im Kohlensäurestrom etwas über den Siedepunkt des Chromsäurechlorides erhitzt, und das erhaltene unkrystallinische Pulver der Analyse unterworfen. Die Formel war:

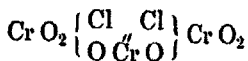


Die Einwirkung des Wasserstoffs auf das Chlorid ist überaus heftig. Bei verhältnissmässig niedriger Temperatur verbrennt es unter Erglügen der ganzen Masse zu Salzsäure, Wasser und Chromoxyd. Diese Reaction scheint ein gewisses Licht über die Constitution des Chromoxychlorides, wie es Thorpe nennt, zu verbreiten. In Uebereinstimmung mit der Analyse könnte es auch angesehen werden als eine Verbindung von Chromchlorür mit zwei Aequivalenten Chromsäure. Nach Moberg kann aber das Chromchlorür bis zum Weichwerden des Glases im Wasserstoffstrom erhitzt werden, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Wenn nun Wasser das einzige Zersetzungsproduct wäre, so könnte man allerdings annehmen, dass die Verbindung nach der Formel: $\text{CrCl}_2(\text{CrO}_3)_2$ zusammengesetzt sei. Der erwähnte Versuch aber zeigt, dass das Chlor nicht so fest wie im Chromchlorür gebunden ist, denn schon durch gelindes Erwärmen der Substanz im Wasserstoffstrom wurde Salzsäure gebildet.

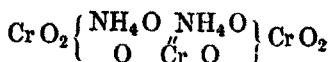
Dieses Chlorid steht nun aber in einer augenscheinlichen Beziehung zu dem eben beschriebenen Ammoniak-salz, dessen Existenz zugleich ein Beweis für die Richtig-

¹⁾ Chem. News 1869, S. 243.

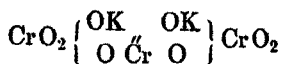
keit der Thorpe'schen Schlüsse sein dürfte. Thorpe stellt für sein Chlorid folgende Structurformel auf:



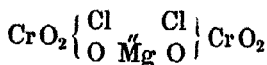
Die ammoniakalische Verbindung würde sonach an Stelle der zwei Chlor-Atome zwei Moleküle Ammoniumoxyd enthalten:



Die oben beschriebene Kalium-Verbindung würde dann als das Kalisalz anzusprechen sein und eine analoge Structurformel haben:



Thorpe bemerkt am Schlusse seiner Abhandlung wohl sehr richtig, dass den von Peligot beschriebenen Verbindungen, welche die ähnliche Zusammensetzung haben, eine analoge Structurformel zukommt, wie z. B. dem Magnesiumsalz die Formel:



Es schien mir noch von Interesse zu sein, einige andere Körper auf das Kaliumchlorochromat wirken zu lassen. So versuchte ich zu den Diaminen durch Umsetzung dieses Salzes mit Amidobenzol zu gelangen. In das in Benzol gelöste Anilin wurden nach und nach kleine Portionen berechneter Mengen dieses Salzes eingetragen. Die oxydierenden und chlorirenden Eigenschaften des Chlorchromates sind aber in diesem Falle so vorherrschend, dass sich eine Reihe von Zersetzungsproducten bildet. Es schieden sich neben Chromoxyd und Chlorkalium harzähnliche Massen ab. Von diesen löste sich ein ziemlicher Theil beim längeren Kochen in Wasser mit violetter Farbe auf. Beim Er-

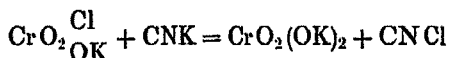
224 Heintze: Zur Kenntniss ein. Chromverbindungen.

kalten schieden sich diese Farbstoffe wieder ab. Nur einmal konnte ich sie in Krystallen erhalten, von der Form der Arragonit-Krystalle. Die Analysen gaben keine übereinstimmenden Zahlen.

Auch bei der Anwendung des Oxamids wurden keine günstigen Resultate erhalten.

Da das Chloratom durch einwerthige, ammoniakalische Gruppen ersetzt werden kann, so schien es auch möglich, es durch andere Radicale, wie Cyan, Rhodan, Schwefel, zu ersetzen.

Eine berechnete Menge Kaliumchlorochromat wurde in eine heisse, wässrige, concentrirte Lösung von Cyankalium eingetragen. Die Reaction ging aber in einem anderen Sinne vor sich. Beim Erkalten der Lösung krystallisirte gelbes Kaliumchromat aus, und Cyanchlorid entwich gasförmig. Beistehende Gleichung interpretirt diese Reaction:



Ich bin der Meinung, dass sich diese Reaction zu einer eben so einfachen, raschen, als auch wohlfeilen Methode zur Darstellung von Chlorcyan verwenden lässt. Am vortheilhaftesten scheint es zu sein, beide Salze in berechneten Mengen fein gepulvert zu mischen, dann in einem Kölbchen mit wenig Wasser zu übergiessen, und das entwickelte, getrocknete Gas in das in einer Kältemischung befindliche Condensationsrohr zu leiten. Das erhaltene Gas ist brennbar, verdichtet sich in der Kälte zu einer syrupdicken Flüssigkeit; mit einigen Tropfen Wasser versetzt, scheiden sich zwei Schichten ab. Nach einiger Zeit verwandelt es sich in festes Chlorcyan.

Ich liess weiterhin auf Kaliumchlorochromat Untersalpetersäure einwirken, (dieselbe war erhalten aus arseniger Säure und rauchender Salpetersäure von 1,38 spec. Gewicht, durch nachherige Oxydation der beigemengten salpetrigen Säure mittelst Sauerstoff, und Auffangen des Destillats bei 25°), in der Hoffnung, die Chloruntersalpetersäure NO_2Cl

Heintze: Zur Kenntniss ein. Chromverbindungen. 225

einerseits und die Nitroverbindung des Kaliumchromats andererseits zu erhalten. Berechnete Mengen wurden in einer Kältemischung im Kölbchen gemischt, und dieses mit einem Condensationsrohr, das sich ebenfalls in einer Kältemischung befand, verbunden. Als hierauf das Kölbchen in ein Gefäss mit Wasser von 5° Temperatur gestellt wurde, gingen fast farblose Dämpfe über, die zu einer tief rothbraun gefärbten, leicht beweglichen Flüssigkeit verdichtet werden konnten. Die Flüssigkeit war stark chlorhaltig. Das rectificirte Product siedete bei 5°. Da seine chemischen und physikalischen Eigenschaften, wie auch seine Entstehungsweise, es als Chloruntersalpetersäure



erkennen lassen, hielt ich eine Analyse für unnöthig.

Die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf das Kaliumbichromat war anfänglich nicht die erwartete. Das fein geriebene Salz löste sich beim Erhitzen nicht vollständig, es ging viel Brom verloren, welches gasförmig entwich, und es bildeten sich, neben dem nicht zur Reaction gekommenen Salz, schmierige dicke Flüssigkeiten. Diese Umstände lassen sich jedoch vermeiden, wenn erst eine möglichst concentrirte, siedende Lösung von Kaliumbichromat hergestellt und dieser die nöthige Menge rauchender Bromwasserstoffsäure zugesetzt wird. Die Flüssigkeit färbt sich sofort tief dunkel, fast schwarz, es wird viel Brom entwickelt, und beim Erkalten scheidet sich das Kaliumbromochromat als dunkelbraunes, krystallinisches Salz aus. Dasselbe scheint das Brom noch leichter als die Chlorverbindung das Chlor abzugeben, denn schon bei gewöhnlicher Temperatur, als es längere Zeit im Exsiccator verweilte, war dieser fortwährend von Bromdämpfen angefüllt. Im Röhrchen erwärmt, entwickelt es Bromdämpfe. Durch Wasser wird es analog dem Chlorsalz in Kaliumbichromat und Bromwasserstoffsäure zerlegt.

Aus heisser Bromwasserstoffsäure umkrystallisirt, und zwischen Fliesspapier getrocknet, gab es bei der Analyse folgende Zahlen:

226 Heintze: Zur Kenntniss ein. Chromverbindungen.

1,643 Substanz gaben in Wasser gelöst, mit schwefliger Säure reducirt und durch Ammoniak gefällt, 0,572 Cr_2O_3 , entsprechend 0,892 Cr = 23,901 p.C. Cr.

das Filtrat verdampft, und der Rückstand geglüht, 0,652 K_2SO_4 , entsprechend 0,292 K = 17,806 p.C. K.

0,610 Substanz in Salpetersäure gelöst, mit Alkohol reducirt, und durch Silbernitrat das Bromsilber gefällt, gaben 0,521 Br Ag, entsprechend 0,221 Br = 36,06 p.C. Br.

0,898 Substanz in Salpetersäure gelöst, wie oben, gaben 0,713 Br Ag, entsprechend 0,308 Br = 36,43 p.C. Br.

Die Analyse hat sonach die vermuthete Formel bestätigt:

	CrO_2		{	Br	
			{	OK	
	Verl.	Gef.			
Cr	52,48	23,90	23,901	—	
Br	80,00	36,43	36,060	36,43	
K	39,10	17,70	17,806	—	
O_3	48,00	21,87	—	—	
	<u>219,58</u>	<u>100,00</u>			

Gleich dem Kaliumchlorochromat habe ich auch das Kaliumbromochromat mit Untersalpetersäure behandelt. Da die Bromuntersalpetersäure einen etwas höheren Siedepunkt als die Chlorverbindung zeigt, wurde das Kölbchen in Wasser von 12° gestellt. Es ging ein farbloses Gas über, welches sich zu einer gelbbraunen Flüssigkeit condensiren liess.

Noch mit diesen Untersuchungen beschäftigt, fand ich in den *Compt. rend.* 1871 eine Mittheilung von Mm. Guyot (s. o., S. 33), welchem es gelungen ist, das Kaliumjodochromat zu erhalten. Versuche meinerseits wurden dadurch unnöthig. Da sich diese Jodverbindung vollständig dem Chlor- und Brom-Salz analog verhält, so zweifle ich nicht, dass mit dieser auch die Joduntersalpetersäure, die, so viel mir bekannt, noch nicht dargestellt ist, erhalten werden kann.

Versuche, die ich schon früher anstellte, um die entsprechende Fluorverbindung zu erhalten, haben mir bis jetzt negative Resultate gegeben, es entstand Chromfluorid und Fluorkalium.

Mineralogisches;

von

August Frenzel.

I. Pucherit.

Schneeberg lieferte in letzter Zeit einige interessante Neuigkeiten, unter anderen ein rhombisch krystallisirendes, wasserfreies vanadinsaures Wismuthoxyd.

Das Mineral kam als Kieselwismuth (Eulytin) nach Freiberg und erscheint auch dem Aeusseren nach, abgesehen von der Krystallisation, dem Eulytin täuschend ähnlich. Die sehr kleinen Krystalle, zum grösseren Theile nur unter der Lupe deutlich erkennbar, gehören jedoch dem rhombischen System an, und erinnert der Habitus derselben an die Krystalle des Euchroit. Bis jetzt wurden folgende Formen beobachtet:

- 1) Prisma. ∞P . stark geschoben.
- 2) Basis. $o P$. lebhaft glänzend, mit makrodiagonaler Streifung.
- 3) Doma zur Brachydiagonale. $\check{P}\infty$.
- 4) Brachypyramide. $m\check{P}n$, die lebhaft glänzenden Flächen von ungleich grosser Ausdehnung.

Ausserdem scheint noch ein sehr flaches Brachydoma aufzutreten.

Die Krystalle, mitunter krummflächig, wenn auch bei Weitem nicht in dem Maasse, als es bei Eulytin der Fall ist, sind säulenförmig durch Vorherrschen des Prisma oder tafelartig durch Vorherrschen der Basis. An Combinationen treten auf:

- 1) ∞P . $o P$ und $o P$. ∞P .
- 2) ∞P . $\check{P}\infty$.
- 3) ∞P . $o P$. $m\check{P}n$.
- 4) $o P$. ∞P . $\check{P}\infty$. $m\check{P}n$ und ∞P . $\check{P}\infty$. $m\check{P}n$. $o P$.

Messungen an einigen sich dazu eignenden grösseren Krystallen sind im Gange, und werden die erhaltenen Resultate bald bekannt gemacht werden.

Das Mineral wurde bis jetzt nur krystallisiert gefunden. Es spaltet vollkommen nach der Basis, zeigt Glas- bis Diamantglanz, rötlichbraune bis bräunlichrothe Farbe und gelbes Strichpulver; undurchsichtig bis durchscheinend; Spec. Gewicht 5,91, doch ist dasselbe etwas zu niedrig, da die Analysen einen Quarzgehalt ergaben; dieser Quarz sitzt in winzigen Bröckchen auf den Pucheritkryställchen und lässt sich mechanisch schlechterdings nicht entfernen. Ebenso schwierig ist mit Genauigkeit der Härtegrad an so kleinen Krystallen zu bestimmen; Kalkspath wird noch leicht geritzt, während Flussspath und Pucherit sich gegenseitig nicht ritzen; es dürfte daher wohl Flussspathhärte anzunehmen sein.

Das Mineral ist einfach vanadinsaures Wismuthoxyd; zwei Analysen ergaben folgende Zusammensetzung:

	a.	b.
Wismuthoxyd	73,39 p.C.	72,98 p.C.
Vanadinsäure	27,31 „	27,07 „
	<hr/> 100,70 „	<hr/> 100,00 „

die Formel $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{VO}_3$ verlangt:

Bi_2O_3	464	71,49
V O_3	185	28,51
	<hr/> 649	<hr/> 100,00.

Zu den Analysen wurden (a) 0,732 und (b) 0,280 Grm. verwendet, mittelst Salpetersäure das Mineral in Lösung gebracht und 0,029, resp. 0,014 Grm. Rückstand (Quarz) ausgewogen, hierauf mittelst Schwefelwasserstoffgas das Wismuth abgeschieden, sodann das blaues Vanadinoxid enthaltende Filtrat vorsichtig, zuletzt in einer Platinschale abgedampft. Die braune Vanadinsäure, in der Platinschale bis zum Schmelzen erhitzt, wog 0,192 und 0,072 Grm. Die geschmolzene krystallinische Säure muss man sehr langsam erkalten lassen oder die Schale bedeckt halten, weil sonst ein Verlust, durch das heftige Abspringen einzelner Krystallgruppen von den Wandungen der Schale oder des Tiegels, fast unvermeidlich ist. Das Schwefelwismuth wurde in Salpetersäure gelöst, die Lösung mit kohlen-saurem Ammoniak versetzt, längere Zeit erwärmt und hierauf das

kohlensaure Wismuthoxyd geglüht; ausgewogen wurden 0,516 und 0,194 Grm. Wismuthoxyd. Reducirt man das Oxyd mit Cyankalium und nimmt das Metallkorn vor dem Löthrohr auf Kohle, so bemerkt man Arsengeruch; dieser Arsensäuregehalt ist aber ganz gering und nicht quantitativ ermittelt worden; das Mineral selbst auf Kohle genommen, lässt denselben nicht einmal wahrnehmen. Ausserdem wurde eine Spur Eisenoxyd nachgewiesen, dasselbe dürfte jedenfalls an Arsensäure gebunden sein.

Hierbei sei erwähnt, dass die Trennung der Vanadinsäure von dem Wismuthoxyd weder durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron noch durch Fällung des Wismuths als basisches Chlorwismuth geschehen kann. Das mit heissem Wasser behandelte Oxyd gab mit Chlorwasserstoffsäure eine rothe Lösung, hielt also eine noch ganz ansehnliche Menge Vanadinsäure zurück. Der Niederschlag von basischem Chlorwismuth sah gelblich aus und gab ebenfalls Reaction auf Vanadinsäure zu erkennen. Uebrigens war auch das ausgewogene, erst durch Schwefelwasserstoffgas und dann durch kohlensaures Ammoniak gefällte Wismuthoxyd nicht ganz frei von Vanadinsäure.

Vor dem Löthrohr verhält sich das Mineral folgender Maassen:

Im Glaskölbchen decrepitirt es heftig; auf Kohle schmilzt es und giebt den gelben Beschlag von Wismuthoxyd, mit Soda bekommt man Körnchen von metallischem Wismuth. Die erkaltete Phosphorsalzperle erscheint im Oxydationsfeuer hellgelb, im Reduktionsfeuer chromgrün, bei Zusatz von Zinn wird die Perle schwarz. Die oxydirte Boraxperle zeigt nach dem Erkalten eine grüngelbe Färbung, die reducirt erscheint heiss braun, und behält diese Farbe auch nach dem Erkalten bei. In Chlorwasserstoffsäure löst sich das Mineral unter Chlorentwicklung sehr leicht zu einer tiefrothen Flüssigkeit auf, welche beim Stehen, oder sofort bei der Verdünnung mit Wasser, grün wird; giesst man diese Lösung in ein entsprechend grösseres Quantum Wasser, so entsteht ein gelblichweisser Niederschlag von vanadinsäurehaltigem ba-

sischen Chlorwismuth; oder versetzt man die Lösung mit Ammoniak, so setzt sich ein gelblich- bis graulichweisser Niederschlag ab, aus vanadinsäurehaltigem Wismuthoxydhydrat bestehend.

Der Pucherit erhielt seinen Namen nach dem Fundort, dem Pucher-Richtschacht im Felde der Grube Wolfgang Maassen gelegen, auf Wunsch des betreffenden Betriebsbeamten, Herrn Schichtmeister Graff, dem ich für die mir zu Theil gewordene freundliche Unterstützung hiermit meinen besten Dank ausspreche. Die Puchergrube ist eine sehr alte, denn der Berggeschworne Stecher erwähnt in seinem „Bericht vom Schneeberger Bergbau“ um das Jahr 1700, dass man auf dem Pucher-Zuge Wismuthmetall und Wismutharten (Wismuthocker) gebrochen habe. Im Jahre 1868 suchte man, in Folge der hohen Wismuthpreise, die alte Grube wieder auf und ging mit einer neuen Richtschachtanlage, dem Pucher-Richtschacht, behufs Anfahrung des Alexander Spates nieder, nachdem man zuvor die alte Halde gänzlich ausgekuttet und aus derselben noch 54,1 Ctr. Wismuthmetall gewonnen hatte. Der jetzt im Abbau befindliche Alexander Spat führt Wismuthockertrümer von $\frac{1}{8}$ bis 12 Zoll compacter Mächtigkeit und namentlich an drusigen Stellen dieses Ganges kommt zur Zeit, auf Klüften des Wismuthockers oder des Nebengesteins (Glimmerschiefer), das in Rede stehende neue Mineral vor.

Der Pucherit ist zwar ziemlich häufig¹⁾, an Ort und Stelle durchsuchte ich mehrere Kübel Wismuthocker und fand nur selten ein Stück ganz frei von den braunen Kryställchen; allein dieselben sind ungemein klein und bekam ich von zwei Pfund Wismuthocker nur gegen ein Gramm Kryställchen, die zur Untersuchung verwendet werden konnten.

Der mehrfach erwähnte Wismuthocker kann nur in bergmännischem Sinne so genannt werden, denn es ist

¹⁾ Von der K. Mineralien-Niederlage in Freiberg beziehbar.

Budde: Einwirkung des Lichtes auf Chlor u. Brom. 231

Breithaupt's Bismutit; dagegen kommt als Begleiter des Pucherits ausser Asbolan noch ein krystallinischer Wismuthocker (reines Wismuthoxyd) vor, der eine specielle Bearbeitung verdient und mit welcher ich mich auch gegenwärtig beschäftige. Der Pucherit ist hinsichtlich seiner Begleiter das jüngste Gebilde.

Schliesslich noch die Erklärung, dass bereits einen Monat früher, ehe ich auf das Mineral aufmerksam wurde, dasselbe Herrn Prof. Weisbach in die Hände gekommen war, welcher es denn auch für Atelestit oder etwas Neues hielt, mir jedoch die Bestimmung freiwillig überliess. Herr Prof. Richter hatte, auf Weisbach's Wunsch, das Mineral vor dem Löthrohr auf seine Bestandtheile geprüft und an einer äusserst geringen Quantität die Mischung als vanadinsaures Wismuthoxyd erkannt.

Freiberg, den 3. September 1871.

Ueber die Einwirkung des Lichtes auf Chlor und Brom;

von

E. Budde.

Das Folgende ist eine vorläufige, vereinzelte Mittheilung aus einer grösseren Arbeit über Entzündung und Katalyse. Ich habe bei Anstellung meiner Untersuchungen vielfach den Satz anzuwenden gehabt, der von Favre-Silbermann und Clausius aufgestellt worden ist, dass die Moleküle der meisten einfachen Gase aus zwei Atomen bestehen; und der Verfolg von Speculationen, welche eben auf diesem Satze ruhen, hat mich für Chlor und Brom zu sehr merkwürdigen Erfahrungen geführt. Nimmt man

232 Budde: Ueber die Einwirkung des Lichtes

den genannten Satz als richtig an (und er hat eben so viel Wahrscheinlichkeit wie der Arogadro'sche Satz und die Gleichheit der auf ein Volum bezogenen Wärmecapacitäten der Gase), so knüpft sich an ihn von selbst die Bemerkung, dass der sogenannten Verbindung zweier einfachen Körper im Allgemeinen eine Spaltung ihrer Moleküle vorhergehen muss. Daraus folgt dann weiter, dass die Verbindung nur dann eintreten kann, wenn die Umstände diese Spaltung gestatten, und dass alles das die Verbindung begünstigen wird, was die Trennung der gleichartigen Atome von einander erleichtert, ohne die der ungleichartigen zu bedingen.

Es ist nun bekannt, dass freies Chlor durch Insolation eine erhöhte Activität erhält. Diese Thatsache kann man sich auf zweierlei Weise zu erklären versuchen: 1) durch die Annahme, dass das Licht die Anziehungen zwischen den Atomen Cl und irgend welchen fremden Atomen R vermehrt, 2) im Sinne der obigen Andeutungen durch die Annahme, dass das Licht die Beziehungen der Chloratome zu einander aufhebt oder vermindert. Von diesen beiden Hypothesen hat die erste sehr wenig Wahrscheinliches, um so weniger, da wir bei der Einwirkung von Licht auf AgCl u. s. w. eine directe Aufhebung der Anziehungen zwischen Cl und R beobachten; die zweite dagegen hat a priori wenigstens Nichts gegen sich. Nimmt man sie vorläufig an, so bleibt die weitere Frage offen, ob man an eine wirkliche Spaltung der Moleküle Cl_2 durch das Licht und die gleichzeitig vorhandene Wärme denken, oder ob man sich vorstellen soll, das Licht etc. vermindere nur ihre Festigkeit, so dass erst hinzutretende Anziehungen von Seiten fremder Atome R die Trennung vervollständigen und die Bildung des Körpers RCl bewirken. Theoretisch ist kein Grund vorhanden, warum nicht jeder von diesen beiden Fällen oder auch beide zugleich möglich sein sollten; wenn aber der erstere wirklich einträte, so würde er sich auch anderweitig nachweisen lassen, und deshalb erschien es mir der Mühe werth, ihn weiter zu verfolgen.

Ich mache also vorläufig die Annahme, dass das Licht die Chlormoleküle lockere und dass unter dem Einfluss des Lichtes und der immer vorhandenen calorischen Bewegungen im freien Chlor von Zeit zu Zeit eine wirkliche Spaltung der Moleküle in Atome Cl_1 Statt finde.

Wenn dann ausser dem Chlor noch fremde Substanzen von geeigneter Verwandtschaft, z. B. Wasserstoff, vorhanden sind, so sieht man leicht, dass die freien Atome Cl_1 zur Bildung von HCl und eventuell zur Explosion Veranlassung geben können. Wenn aber das Chlor rein ist, so werden dieselben nicht an fremde Atome gebunden, sondern sie treten als selbstständige Moleküle auf, fliegen zwischen den Molekülen Cl_2 umher, begegnen sich gelegentlich und vereinigen sich wieder zu Cl_2 , während andere Cl_2 gespalten werden Bei dauernder Beleuchtung und constanter Temperatur tritt schliesslich (und zwar vermuthlich in sehr kurzer Zeit) ein stationärer Zustand ein, es werden in jedem Augenblick eben so viele Moleküle durch das Licht zerlegt, wie durch Begegnung getrennte Atome neu gebildet.

Nach der Voraussetzung enthält also freies Chlor im Licht eine merkliche Menge von Molekülen Cl_1 ; die Zahl derselben wächst mit der Stärke der Beleuchtung. Mit dem Arogadro'schen Satz zusammengenommen ergibt dies die Folgerung: „Freies Chlor vergrössert durch Insolation sein specifisches Volumen, um so mehr, je stärker dieselbe ist.

Es ist aber auch ferner sehr wahrscheinlich, dass die Rückbildung der Moleküle Cl_2 durch Zusammentreten der einzelnen Atome Cl von einer Wärmebildung begleitet ist; die Strahlen hoher Brechbarkeit leisten also eine Arbeit, welche schliesslich zu einer, wenn auch noch so geringen stationären Temperaturerhöhung führen wird. Hieraus und aus dem Vorigen ergibt sich als letzte Consequenz der gemachten Annahme der Satz, dass freies Chlor, wenn es mit sogenannten chemischem Lichte bestrahlt

234 Budde: Ueber die Einwirkung des Lichtes

wird, sich ausdehnen, im Dunkeln aber sich wieder contrahiren muss.“

Diesen Satz habe ich experimentell geprüft und richtig gefunden.

Als Apparate zur Untersuchung dienten Differentialthermometer, welche mit Chlor gefüllt und der Beleuchtung durch ein insolirtes Prisma ausgesetzt wurden. Die Kugeln hatten 5 bis 6 Cm. Durchmesser, das Verbindungsrohr 1 Mm. Weite und 30 Cm. Länge; die Kugeln wurden anfangs zugeschmolzen, später benutzte ich solche mit aufgesetzten Hähnen. Als Sperrflüssigkeit diente Schwefelsäure, welche vorher mit Chlor gesättigt war. Die Zähigkeit und starke Adhäsion dieser Flüssigkeit macht die Thermometer sehr unempfindlich; ich habe ihr aber doch den Vorzug vor anderen Substanzen gegeben wegen ihrer Unveränderlichkeit und ihrer geringen Dampfspannung. Nur vorübergehend wurde der Chlorkohlenstoff CCl_4 als Index benutzt 1) um zu zeigen, dass die Schwefelsäure nicht als solche bedingend auf die Erscheinung einwirkt, 2) um ein Urtheil über die Dauer der Reaction zu bekommen (siehe unten). Die Kugeln wurden so aufgestellt, dass jede von ihnen durch einen beliebigen Theil des Sonnenspectrums beleuchtet werden konnte; ihre Entfernung vom Prisma variirte dabei zwischen 1 und 2 Meter und ihr Schatten verdeckte je nach der Stellung $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{6}$ des sichtbaren Spectrums. Der Index wurde mit Gas beleuchtet und seine Stellung gegen den Kreuzfaden eines Fernrohrs beobachtet. Nachdem die Temperaturen stationär geworden waren, wurde die Nullstellung des Index durch den Kreuzfaden markirt; dann variirte man die Beleuchtung und schätzte die Verschiebungen desselben. Es werde die eine Kugel mit A, die andere mit B bezeichnet und die Verschiebungen in der Richtung von A nach B als positiv gezählt, dann sind die Resultate einer Versuchsreihe:

Beleuchtung von		Verschiebung gegen
A.	B.	den Nullpunkt:
ultrarothe + roth	dunkel	+ $\frac{1}{2}$ bis 1 Mm.
roth + gelb	"	+ $\frac{1}{2}$ Mm.
blau + violett	"	+ 5 bis 6 Mm.
Spur blau + violett + ultraviolet	"	+ 6 bis 7 Mm.
ultraviolet	"	+ 4 Mm.
dunkel	roth	- $\frac{1}{4}$ Mm. od. weniger
"	violett + benachbarte Str.	- 5 Mm.
roth + gelb	ultraviolet, Grenzd. Sichtbarkeit durch Aesculin	unmerklich +
Ganzes rothes Ende des Sp.	violettes Ende des Sp.	- 2 bis 3 Mm.
dunkel	dunkel	+ $\frac{1}{2}$ Mm. ¹⁾

Die Versuche lassen sich mit demselben Erfolge beliebig wiederholen; es kommt nur zuweilen vor, dass die Schwefelsäure sich gar nicht bewegen will; sie reagirt dann auch nicht auf einen angelegten warmen Finger, man muss die Füllung als misslungen ansehen und erneuern. Die Verschiebungen traten langsam ein, oft brauchten sie zu ihrer Vollendung mehrere Minuten; als Ursache dieser Erscheinung ist aber mit Sicherheit die Viscosität der Schwefelsäure anzusehen, denn 1) tritt sie eben so deutlich auf, wenn man durch Erwärmen eine kleine Druckdifferenz hervorbringt, 2) als ich CCl_4 anwandte, fiel sie fort, der Faden bewegte sich in wenigen Secunden nach seiner neuen Stelle. Es ist also anzunehmen, dass der Eintritt des stationären Zustandes im Chlor dem Eintritt einer bestimmten Beleuchtung sehr rasch nachfolgt. Das angewandte Licht war Sonnenlicht eines nicht sehr hellen Tages, von einem schlechten Spiegel reflectirt und durch ein kleines Glasprisma aufgefangen; die obige Bezeichnung „ultraviolet“ begreift nur diejenigen Strahlen in sich, welche Glas passiren.

Was diese Experimente unzweifelhaft darthun, ist die Thatsache, dass eine Substanz existirt, welche den actinischen Strahlen gegenüber sich äusserlich so verhält, wie

¹⁾ Da die Versuchsreihe 20 Minuten dauerte, kann die kleine Temperaturschwankung, welche der letzte Versuch anzeigt, nicht befremden.

236 Budde: Ueber die Einwirkung des Lichtes

die meisten bekannten Stoffe den weniger brechbaren Strahlen gegenüber: sie dehnt sich aus, wenn sie von ihnen getroffen wird und contrahirt sich wieder, wenn die Beleuchtung fortfällt. Ich habe wenig Zweifel, dass in dem beschriebenen Falle wirklich das Chlor die fragliche Substanz war. Um die Erscheinung noch weiter sicher zu stellen, wurden Controlversuche unternommen, und zwar

1) Mit einem gewöhnlichen Differentialthermometer (Index vermuthlich gefärbter Weingeist); dasselbe, sonst sehr empfindlich, gab, wie zu erwarten war, im Blau bis Ultraviolet keine Anzeichen von Einwirkung.

2) Mit einem Differentialthermometer, in welchem Kohlensäure eingeschlossen war; Index Aether. Der Inhalt der Kugeln würde nach Tyndall Wärmestrahlen mehrmals stärker als Chlor absorbiren; im Blau etc. keine Einwirkung.

3) Mit dem Chlordifferentialthermometer im Wasserbad. Dasselbe wurde dem directen Sonnenlicht ausgesetzt. Bei abwechselnder Beschattung beider Kugeln erhielt ich Ausschläge des Index von mehreren Centimetern, welche ich geneigt bin, wesentlich den brechbaren Strahlen zuzuschreiben, weil

4) ein Kohlensäurethermometer unter denselben Umständen kaum merklich reagirte, und

5) bei Beschattung des Chlors mit einem blauen Kobaltglase etwa $\frac{1}{4}$ der Insulationswirkung bestehen blieb.

Die blosse Thatsache, dass ein Körper existirt, der die fraglichen Erscheinungen zeigt, ist von Interesse; es knüpft sich daran die Hoffnung, ein bequemes Actinometer zu erlangen, welches sich ablesen liesse wie ein Thermometer. Versuche nach dieser Richtung behalte ich mir vor; es ist nicht gerade wahrscheinlich, dass das Chlor und seine nächsten Verwandten ganz allein jene merkwürdige Eigenschaft haben sollten, und vielleicht gelingt es, noch andere, wenigstens ähnliche Wirkungen aufzufinden.

Was nun die theoretische Deutung der Versuche betrifft, so scheinen mir drei Ansichten, von denen die beiden

ersten einander sehr nahe kommen, vornehmlich der Erwägung werth:

1) Die Ansicht, von welcher ich ausging, als ich die Untersuchung begann, „dass das Licht die Chlormoleküle wirklich zersetzt.“

2) Man könnte annehmen, dass das brechbare Licht in dem Chlor irgend eine andere noch unbekannte Arbeit leiste, welche sich ihrerseits wieder in Wärme umsetzt und dadurch die Ausdehnung veranlasst.

3) Man könnte die seit Seebeck und Melloni übliche Eintheilung des Spectrums in einen wärmenden und einen nicht wärmenden, chemisch wirkenden Theil für nicht hinreichend begründet erklären und in der beobachteten Erscheinung den directen Beweis sehen, dass es auch Körper giebt, welche durch das violette Licht, merklich mehr als durch das rothe, erwärmt werden. Es ist in der That zu beachten, dass jene Eintheilung sich fast nur auf das Verhalten der Strahlen gegen die berusste Thermosäule gründet; sie gilt also streng genommen nur für den Russ, der bei dieser die Strahlen auffängt, und wenn derselbe z. B. durch die rothen Strahlen zufällig nicht erwärmt würde, so kennten wir die Letzteren vielleicht nicht als thermisch wirksam.

Von diesen Annahmen scheint mir die zweite am wenigsten für sich zu haben, die erste aber durch das Zusammentreffen der Strahlen, welche das Chlor ausdehnen, mit denen, welche es activ machen, nicht wenig unterstützt zu werden.

Ich habe weitere Experimente projectirt, von denen ich näheren Aufschluss erwarte; das Wetter kann aber vielleicht ihre Ausführung noch lange hinausziehen, deshalb habe ich die Hauptbeobachtung schon jetzt vorläufig mittheilen wollen.

Brom verhält sich nach einigen Versuchen, wie Chlor; andere Stoffe habe ich noch nicht untersucht.

Bonn, 1. September 1871.

Tabelle über den Gehalt einer wässrigen Lösung
von neutralem wolframsaurem Natron; ¹⁾

von

Benno Franz.

Da die Wolframsäure und deren Salze in der Technik immer mehr und mehr Verwendung finden, so wird das wolframsaure Natron, als Ausgangspunkt der meisten anderen Wolframverbindungen, in beträchtlichen Mengen dargestellt.

Ich menge dazu 100 Gewichtstheile möglichst reiner, calcinirter Soda mit 150 Theilen fein gemahlenem Wolfram-erz und 15 Theilen Natronsalpeter oberflächlich zusammen und schmelze das Gemenge unter häufigem Umrühren in einem Flammenofen, dessen Sohle aus einer etwa 1 $\frac{1}{2}$ Ctr. des Gemisches fassenden gusseisernen Pfanne besteht.

Bei Tag und Nacht fortgesetztem Betriebe werden zu jeder Charge 4—5 Stunden Zeit und durchschnittlich 150 Pfund Kohlen verbraucht.

Verwendet man, was man auch zweckmässig durch einen vorausgegangenen Versuch im Kleinen ermittelt, die richtige Menge Soda, so erhält man bei dem Behandeln der Schmelze mit heissem Wasser eine Lauge, die keine überschüssige Soda enthält und aus der beim Eindampfen ohne Weiteres Krystalle von neutralem wolframsaurem Natron in rhombischen Tafeln anschliessen, die durch einmaliges Umkrystallisiren völlig rein und blendend weiss zu erhalten sind.

Die Mutterlauge lasse man ohne Weiteres in dünnem Strahle in überschüssige, mit etwa dem gleichen Volumen Wasser verdünnte siedende Salzsäure einfliessen, um so unter schliesslicher Hinzufügung einer kleinen Menge Salpetersäure eine prächtig gelbe Wolframsäure zu erhalten, deren Reinheit nichts zu wünschen übrig lässt.

¹⁾ In dieser Abhandlung gelten die alten Atomgewichte: O = 8;
W = 92.
(D. Red.)

Lösung von neutralem wolframsaurem Natron. 239

Die Auslaugungsrückstände geben ein gutes und billiges Material zur Gewinnung von Unterniobsäure, welche sich bis zu 1 1/2 p.C. in denselben findet.

Das, wie oben beschrieben, erhaltene wolframsaure Natron, welches zur Bestimmung der folgenden Tabelle diente, wurde der Analyse unterworfen und gab dabei die folgenden Resultate, die mit der Berechnung in wünschenswerthester Weise übereinstimmen:

Gefunden	Berechnet
18,774 p.C. NaO	18,787 p.C. NaO
70,821 „ WO ₃	70,833 „ WO ₃
10,905 „ HO (als Differenz)	10,909 „ HO.

Bei der Einrichtung der Tabelle diente mir, um eine Einheit mit anderen vorhandenen Tabellen zu erzielen, als Muster „Gerlach's Sammlung der specifischen Gewichte von wässrigen Lösungen.“ —

Die Bestimmung selbst wurde von 5 zu 5 p.C. mit krystallisirtem Salze vorgenommen, die dazwischen liegenden Werthe wurden durch graphische Interpolation gefunden.

Formel, Mischungs- gewicht und procen- tische Zusammen- setzung des gelösten Salzes.	Gewichtstheile an krystallisirtem Salze in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Gewichtstheile an wasserfreiem Salze in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Gewichtstheile des wasserfreien Salzes + 100 Gewichtstheile Wasser.	Atome des wasser- freien Salzes + 100 Gewichtstheile Wasser.	Relatives Volumen 100 Gewichtstheile Wasser = 100 Volu- mina gesetzt.	Specifisches Gewicht der Lösung.	Volumeter-Grade nach Gay-Lussac.	Temperatur.
NaO. WO ₃	1	0,891	0,899	0,608	100,49	1,004	99,60	24,5° C.
+ 2 HO	2	1,782	1,814	1,234	100,61	1,012	98,81	
165	3	2,673	2,746	1,868	100,63	1,021	97,94	
18,787 p.C. NaO	4	3,564	3,695	2,514	100,77	1,029	97,18	
70,833 „ WO ₃	5	4,455	4,662	3,171	101,02	1,036	96,52	
10,909 „ HO	6	5,345	5,647	3,841	101,09	1,045	95,74	
NaO. WO ₃	7	6,236	6,651	4,525	101,38	1,052	95,05	
147	8	7,127	7,674	5,220	101,87	1,059	94,48	
21,088 p.C. NaO	9	8,018	8,717	5,929	101,79	1,068	93,68	
78,912 „ WO ₃	10	8,909	9,781	6,653	102,12	1,075	93,02	
	11	9,800	10,864	7,390	102,27	1,084	92,25	
	12	10,691	11,971	8,144	102,54	1,092	91,58	

240 Franz: Tabelle üb. d. Gehalt einer Lösung von etc.

Formel, Mischungs- gewicht und proces- sische Zusamen- setzung des gelösten Salzes.	Gewichtstheile an kristallisiertem Salze in 100 Gewichtsthei- len der Lösung.	Gewichtstheile an wasserfreien Salze in 100 Gewichtsthei- len der Lösung.	Gewichtstheile des wasserfreien Salzes + 100 Gewichtstheile Wasser.	Atome des wasser- freien Salzes + 100 Gewichtstheile Wasser.	Relatives Volumen 100 Gewichtstheile Wasser = 100 Volu- mina gesetzt.	Specificches Gewicht der Lösung.	Volumeter-Grade nach Gay-Lussac.	Temperatur.
NaO. WO ₃	13	11,582	13,091	8,905	102,71	1,101	90,82	24,5° C.
+ 2 HO	14	12,673	14,513	9,888	103,17	1,110	90,09	
165	15	13,364	15,425	10,492	103,19	1,119	89,36	
18,789 p.C. NaO	16	14,254	16,324	11,306	103,21	1,130	88,49	
70,338 „ WO ₃	17	15,145	17,348	12,163	103,46	1,139	87,71	
10,909 „ HO	18	16,036	19,098	12,992	103,83	1,147	87,18	
NaO. WO ₃	19	16,927	20,376	13,861	104,13	1,156	86,58	
147	20	17,818	21,681	14,755	104,36	1,166	85,76	
21,088 p.C. NaO	21	18,709	23,014	15,656	104,59	1,176	85,03	
73,912 „ WO ₃	22	19,600	24,378	16,579	104,96	1,185	84,39	
	23	20,491	25,772	17,532	105,25	1,195	83,68	
	24	21,382	27,197	18,501	105,64	1,204	83,05	
	25	22,273	28,655	19,493	105,97	1,215	82,37	
	26	23,163	30,145	20,506	106,07	1,227	81,49	
	27	24,054	31,872	21,545	106,27	1,239	80,71	
	28	24,945	33,235	22,669	106,59	1,250	80,00	
	29	25,836	34,836	23,694	106,84	1,262	79,24	
	30	26,727	36,489	24,829	107,18	1,274	78,49	
	31	27,618	38,156	25,952	107,18	1,289	77,58	
	32	28,509	39,878	27,128	107,19	1,305	76,62	
	33	29,400	41,642	28,326	107,22	1,321	75,70	
	34	30,291	43,461	29,565	107,46	1,335	74,90	
	35	31,182	45,311	30,824	107,71	1,349	74,13	
	36	32,073	47,217	32,120	107,93	1,364	73,31	
	37	32,962	49,169	33,448	108,01	1,381	72,41	
	38	33,855	51,183	35,498	108,22	1,397	71,58	
	39	34,745	53,245	36,898	108,37	1,414	70,72	
	40	35,636	55,366	37,659	108,65	1,430	69,93	
	41	36,527	57,549	39,149	109,01	1,445	69,20	
	42	37,418	59,791	40,679	109,44	1,460	68,49	
	43	38,308	62,096	42,242	110,49	1,476	67,75	
	44	39,200	64,478	43,857	110,90	1,492	67,02	

Moden der modernen Chemie;

von

H. Kolbe.

Das Wort „modern“, womit man das der Mode Untertorfene, nach der Mode Wechselsnde bezeichnet, sollte eigentlich nicht mit dem Namen einer Wissenschaft in Verbindung gestellt werden. Und doch ist diese Bezeichnung für die Chemie, welche heut zu Tage die moderne heisst, nicht ganz unpassend, weil gar Manches darin Modesache geworden ist, sehr wahrscheinlich auch über kurz und lang wieder unmodern werden wird.

Die Moden der modernen Chemie zeigen sich am Auffallendsten in der chemischen Nomenklatur, in der chemischen Formelsprache und in der Behandlungsweise der die chemische Constitution der Verbindungen betreffenden Fragen.

Die deutsche Nomenklatur hat sich, Dank der Biegsamkeit unserer schönen Sprache, immer durch Einfachheit, Kürze und Deutlichkeit ausgezeichnet; besonders lässt unsere Nomenklatur der Salze nichts zu wünschen übrig. Wofür der Engländer und der Franzose fünf Worte nöthig hat, z. B. für „sulfate of protoxide of iron“ und „sulfate de protoxide de fer“, das drücken wir mit bloss zwei Worten aus, „schwefelsaures Eisenoxydul“.

Dennoch ist man mit unserer so einfachen Nomenklatur der Salze nicht zufrieden gewesen, und hat sie noch mehr vereinfachen zu sollen geglaubt. Hiergegen würde an und für sich nichts einzuwenden sein, wenn dadurch wirklich etwas Besseres und Vollkommneres an Stelle des Bisherigen gesetzt wäre. — Sehen wir, in welchem Grade das bei der modernen Nomenklatur der Salze der Fall ist.

Die angestrebte grössere Kürze besteht darin, dass, wo bisher zwei Worte, nämlich ein Substantiv mit vorgesetztem Adjectiv, gebraucht sind, dazu ein einziges

zusammengesetztes Wort ausreichen soll. Statt „schwefelsaures Kupferoxyd“ wird gesagt „Kupfersulfat“, statt „bernsteinsaures Bleioxyd“ „Bleisuccinat“ etc. Die neuen Namen der Salze werden so gebildet, dass man den Namen des darin vorhandenen Metalls voranstellt, und demselben jedesmal den Stamm des lateinischen Namens der betreffenden Säure, den man in „at“ auslaufen lässt, anhängt.

Man hat sehr wohl gefühlt, dass die deutschen Namen der Säuren zur Anfügung der Endung „at“ an das Stammwort sich nicht wohl eignen, und dass es schlecht klingt, wollte man sagen „Kaliumschleimat, Kalkäpfelat, Eisentraubenat“; man hat sich dadurch veranlasst gesehen, die alte Rumpelkammer mit lange ausrangirten lateinischen Namen wieder aufzuschliessen, und daraus den nöthigen Bedarf hervorzuholen. Die schleimsauren, äpfelsauren, traubensauren, bernsteinsauren, korksaurer, ameisen-sauren etc. Salze sind damit in -mucate, -malate, -uvate, -succinate, -suberate, -formiate etc. umgetauft.

Ist es ein Gewinn, die Bezeichnung der chemischen Stoffe mit deutschen Namen, welche seit länger als einem halben Jahrhundert an Stelle der früheren unbehülflichen lateinischen Nomenklatur in Gebrauch genommen sind, theilweise wieder mit barbarisirten lateinischen Namen zu vertauschen? Wer darüber wirklich noch in Zweifel sein sollte, vergegenwärtige sich weiter, wie gar manche Säurenamen sich nicht wohl latinisiren lassen. Wie soll man z. B. die Salze der Fleischmilchsäure nennen? Fleischlactate oder etwa Krealactate? — Mandelsaures Kali würde Kaliummandelat heissen müssen; ich wüsste wenigstens keinen anderen verständlichen Namen, da Kaliumamygdalat schon für amygdalinsaures Kali gewählt ist. — Zuckerate für zuckersaure Salze klingt nicht minder abscheulich, als Mandelate. Saccharate kann man sie nicht nennen, weil bereits die Zuckerverbindungen so heissen.

Dieser Auslese von unbequemen und unschönen Benennungen nach dem Princip der modernen Nomenklatur reihen sich noch viele andere an, z. B.

Kaliumrothgallat	für rothgallussaures Kali,
Thalliumchinatannat	„ chinagerbsaures Thalliumoxyd,
Calciumgalläpfeltannat	„ galläpfelgerbsauren Kalk,
Silbercaffeatannat	„ caffeegerbsaures Silberoxyd,
Manganmohnoleat	„ mohnölsaures Manganoxydul,
Kupfercaffeat	„ caffeesaures Kupferoxyd
etc.	etc.

Die Namen der Gallensäuren und ihrer zahlreichen Zersetzungsproducte sind gewiss nicht schön gebildet, und weil fast alle mit „Chol“ beginnen, auch nicht ganz leicht zu unterscheiden, aber wenn man gefragt wird, was Fasslicher und schneller verständlich sei: ob „die Salze der Cholsäure, Cholalsäure, Cholonsäure, Choleinsäure, Choloidinsäure, Choloidansäure“ oder: „die Cholate, Cholalate, Cholonate, Choleinate, Choloidinate, Choloidanate“, so kann die Antwort nicht zweifelhaft sein.

Ueberhaupt wirkt es ermüdend, das ewige Einerlei der „ate“ zu hören.

Merkwürdiger Weise hat man es verschmäht, die übliche Bezeichnung der Salze, welche verschiedene Oxydationsstufen desselben Metalls enthalten, als Oxyd- und Oxydulsalze in die moderne Nomenklatur aufzunehmen. Man begreift nicht recht, weshalb, nachdem salpetersaures Quecksilber in Quecksilbernitrat umgetauft ist, zur Unterscheidung von salpetersaurem Quecksilberoxyd und -oxydul nicht die Bezeichnungen „Quecksilberoxydnitrat“ und „Quecksilberoxydulnitrat“ gewählt sind. — Fast scheint es, man habe durch Verwerfung der Endungen „oxyd und oxydul“ dem Hörer und Leser ganz besonders insinuiren wollen, dass in den Sauerstoffsalzen der Sauerstoff das Metall nichts angehe.

Wie hat man sich nun geholfen, um diese Klippe zu vermeiden? Man hat, wo die Metalle mehrere basische Oxyde haben, und Oxyd- und Oxydul-Salze geben, für diesen speciellen Fall auch die Namen der Metalle latinisirt, und so sehen wir neben „Quecksilbernitrat“ noch „Mercurinitrat“ und „Mercuronitrat“, neben „Kupfersulfat“

ein „Cuprosulfat“ und „Cuprosulfat“, neben „Zinnphosphat“ das „Stannicphosphat und Stannophosphat“ figuriren.

Dabei sind für die betreffenden Säuren die deutschen Namen beibehalten; man sagt nicht Wasserstoffphosphat, noch Wasserstoffnitrat, sondern Phosphorsäure und Salpetersäure. Wie sonderbar lautet es, wenn man in einem modernen chemischen Lehrbuche liest: „die Salpetersäure bildet mit Quecksilber zwei Salze: Mercurinitrat und Mercuronitrat“.

Wie man sieht, fehlt es der modernen Nomenklatur der Salze an consequenter Durchführung, und die gepriesene grössere Einfachheit des Ausdrucks ist nur scheinbar.¹⁾

¹⁾ Dass diese Mängel auch im Lager der modernen Chemie selbst empfunden werden, beweisen folgende Sätze aus der neuesten (4.) Auflage von v. Gorup-Besanez's Lehrbuch der Chemie I, 436:

„Auf keinem Gebiete der Chemie macht sich der Umschwung in den theoretischen Anschauungen, welcher sich gegenwärtig vollzieht, in unangenehmerer und störenderer Weise geltend, wie bei den Salzen und ihrer althergebrachten, in alle angewandten Doctrinen übergegangenen Nomenklatur, welche, Ausdruck eines bestimmten consequent durchgeführten Systems, so lange dieses allgemein angenommen war, an Bestimmtheit nichts zu wünschen übrig liess, gegenwärtig aber, wo andere Anschauungen Geltung erlangt haben, mit diesen unvereinbar scheint“.

„Für die neueren Anschauungen über das Wesen der Salze passt diese (frühere) Nomenklatur durchaus nicht, denn nach diesen sind in den Salzen weder die unversehrten Säuren, noch die unversehrten Basen d. h. die unversehrten Metalloxyde mehr enthalten. Im sogenannten salpetersauren Kaliumoxyde sind nämlich weder Salpetersäure noch Kaliumoxyd mehr enthalten, sondern nur Reste von beiden. . . . Aber eben so wenig correct sind die in Berücksichtigung der modernen Theorien gewählten Namen: salpetersaures Kalium, schwefelsaures Calcium, weil auch diese die Unversehrtheit der Säuren voraussetzen lassen. Die vielfach üblichen Bezeichnungen: Kaliumnitrat für das salpetersaure Kalium, Calciumsulfat für das schwefelsaure Calcium trifft dieser Vorwurf nicht, allein diese Art der Bezeichnung stösst auf Schwierigkeiten bezüglich der sogenannten Oxydul- und Oxydsalze und anderer Verhältnisse mehr. Wir dürfen daher nicht verschweigen, dass das ältere dualistische System eine klare Uebersicht über die Salze ge-

Aber, höre ich sagen, wenn diese moderne Nomenklatur keine Vorzüge hat, wenn sie gar hinter der bisherigen Nomenklatur zurücksteht, wie ist es zu erklären, dass sie so schnell und bei so Vielen Eingang gefunden hat?

Eine neue Mode, auch wenn sie noch so unschön und unpraktisch ist, findet bekanntlich leicht ihr Publikum und wird nachgeahmt. Glücklicher Weise entscheidet aber die Majorität in Fragen der Mode nicht über deren Werth. Ich begnüge mich, in dieser Beziehung an die vor nicht gar langer Zeit auch rasch in Mode gekommene Gerhardt'sche Typentheorie zu erinnern. Wer damals diese Mode nicht mitmachte, gar ihr opponirte, galt als chemischer Sonderling, und ich erinnere mich noch sehr wohl, dass Manche mitleidig auf mich herabsahen, weil ich jene Typentheorie nicht annehmen wollte, und ihr als blossem Classificationsschema gar den wissenschaftlichen Werth absprach.

Jetzt wird nicht mehr davon geredet, sie ist aus der Mode gekommen; es gehört aber keine prophetische Gabe dazu, vorauszusagen, dass die Moden der modernen Chemie in kurzer Zeit dasselbe Schicksal haben werden. Die jetzt ihre Liebhaber und Verehrer sind, werden sie nächstens wieder verlassen.

Was speciell die moderne Nomenklatur der Salze betrifft, so ist dieselbe nicht nur unschön und, wie selbst ihre Freunde zugeben, unbequem, sondern sie war auch gänzlich unnöthig, und noch mehr, sie zeugt von einem grossen Rückschritt der modernen Chemie in der Auffassung von der Zusammensetzungswise der Sauerstoffsalze und Sauerstoffsäuren.

liefert und in dieser Hinsicht seine Aufgabe gelöst hat, während das neue unfertige Haus die Bequemlichkeiten des alten niedergehenden noch vielfach vermissen lässt. Die ältere Nomenklatur wird uns daher auch in diesem Werke noch vielfach aushülfsweise dienen müssen.“

Bezüglich der Zusammensetzungsweise der Sauerstoffsalze hatte früher allgemein die Vorstellung Platz gegriffen, dass ein Theil des Sauerstoffs der Basis, der andere Theil der Säure angehöre. In diesem Sinne nannte man das durch Vereinigung von Kalihydrat und Salpetersäure entstandene Salz salpetersaures Kaliumoxyd und drückte diesen Gedanken symbolisch durch die Formel $\text{NO}_5 \cdot \text{KO}$ aus ($\text{O} = 8$). — Ich habe vor 12 Jahren weiter darauf aufmerksam gemacht, dass in den Sauerstoffsalzen Basis und Säure immer die gleiche Anzahl extraradikaler Sauerstoffatome enthält, mit folgenden Worten ¹⁾:

„Es ist evident, dass die Sättigungscapacität der Sauerstoffsäuren abhängig ist von der Anzahl der Sauerstoffatome ($\text{O} = 8$), welche ausserhalb der betreffenden Radikale stehen, dass demnach die Sauerstoffsäuren von den ein-säurigen Basen stets eben so viele Atome zur Neutralisation in Anspruch nehmen, als sie selbst Sauerstoffatome ausserhalb des Radikals enthalten. Ein Gleiches gilt von den Basen, und es sind daher diejenigen Sauerstoffsalze neutrale Verbindungen, deren Basis und Säure ausserhalb ihrer Radikale gleichviel Sauerstoffatome haben.“

„Die Salpetersäure ist einbasisch, weil sie das Monoxyd des stickstoffhaltigen Radikals: NO_4 ist, die Schwefelsäure zweibasisch, weil sie zwei Atome Sauerstoff mit dem Radikal S_2O_4 verbunden enthält, und die Phosphorsäure dreibasisch, weil von den fünf Sauerstoffatomen bloss zwei dem Radikal angehören. . . . So enthält auch die Kohlensäure, die eben darum zweibasisch ist, zwei gleichwerthige Sauerstoffatome mit dem sauerstoffhaltigen Radikal: C_2O_2 , dem Carbonyl, verbunden.“

Mit der mehr und mehr Platz greifenden Erkenntniss, dass das Atomgewicht des Sauerstoffs doppelt so gross ist, als es früher angenommen wurde, schien jene Gesetzmässigkeit hinfällig zu werden, und hauptsächlich aus diesem Grunde habe ich mich nicht sogleich entschliessen können, das neue Sauerstoffatomgewicht als gültig anzunehmen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 118, 300.

Andere haben wegen der scheinbaren Unverträglichkeit des neuen Atomgewichts des Sauerstoffs mit der bisherigen Hypothese von der Constitution der Sauerstoffsalze sich mit der empirischen Zusammensetzung derselben begnügen zu sollen geglaubt, welche sich in den Formeln AgNO_3 , K_2SO_4 , Ag_3PO_4 ausspricht, und man hat für diese Verbindungen die empirischen Namen: Silbernitrat, Kaliumsulfat, Silberphosphat gewählt. Das war jedenfalls bequem, denn man war damit der Mühe überhoben, weiter darüber nachzuforschen, welche verschiedene Funktionen die einzelnen Sauerstoffatome in den Sauerstoffsalzen haben.

Diese letzte Frage, welche einst von den Chemikern so eingehend und mit dem lebhaftesten Interesse erörtert worden ist, scheint die moderne Chemie ganz von der Tagesordnung abgesetzt zu haben.

Ich habe mich lange vergebens bemüht, in den Abhandlungen oder Lehrbüchern der modernen Chemiker einen bestimmten Ausspruch darüber zu finden, was sie unter Sauerstoffsalzen verstehen, und ob sie dieselben wirklich als Verbindungen einer sauerstoffhaltigen Atomgruppe mit einem Metalle ansehen, welches letztere an dem Sauerstoff selbst keinen Antheil hat.

Für diese Ansicht sprechen nicht nur die modernen Formeln, (z. B. AgNO_3), und die Bezeichnung: Silbernitrat u. a., sondern auch die Benennung der Sauerstoffsalze von den Chemikern, denen das Latinisiren der Säurenamen nicht gefällt, und welche deshalb die frühere Nomenklatur der Salze im Ganzen beibehalten haben, nur mit dem Unterschiede, dass sie consequent vermeiden, den Namen des Metalls mit Sauerstoff in Verbindung zu bringen.

Man ist zwar lange gewohnt, und ich erachte es als eine in vielen Fällen erlaubte Abkürzung, statt „salpetersaures Silberoxyd“ oder „schwefelsaures Bleioxyd“ zu sagen: „salpetersaures Silber, schwefelsaures Blei“, wobei man die Endung „oxyd“ im Sinne behält; aber wenn man, wie das von Vielen geschieht, mit Consequenz und sicher nicht

ohne Absicht sagt: salpetersaures Kalium, phosphorsaures Calcium, kohlsaures Baryum, statt der gebräuchlicheren kürzeren Bezeichnung: salpetersaures Kali, phosphorsaurer Kalk, kohlsaurer Baryt, so scheint es, man wolle damit sagen, das Metall habe in den Sauerstoffsalzen durchweg keinen unmittelbaren Antheil an dem Sauerstoff¹⁾.

Es ist hohe Zeit, dass der Abweg, auf welchen die moderne Chemie durch ihre Auffassung von der Zusammensetzung der Sauerstoffsalze gerathen ist, wieder verlassen wird, und dass man sich der *ratio*, welche zur Erkenntniss der rationellen Zusammensetzung, d. i. der chemischen Constitution der Sauerstoffsalze führt, wieder zuwendet.

Wenn man das neutrale chromsaure Kali als Verbindung von zwei Atomen Kalium mit dem Atomcomplex: CrO_3 betrachtet, so gewinnt man damit keinerlei Aufschluss darüber, wie es kommt, dass bei Behandlung jenes Salzes mit Kochsalz und Schwefelsäure aus der Gruppe CrO_3 nur eins der drei Sauerstoffatome austritt, und durch

¹⁾ Eine Bestätigung der Vermuthung, dass viele Chemiker gegenwärtig die Sauerstoffsalze als Verbindungen von Metall mit zusammengesetzten sauerstoffhaltigen Radikalen ansehen, finde ich in der mir eben zugegangenen neuesten (4.) Auflage des Lehrbuchs der Chemie von v. Gorup-Besanez, worin derselbe Bd. I, S. 432 u. 433, sich über die Sauerstoffsäuren und -salze so ausspricht: „In gewissen Säuren ist der Wasserstoff mit einfachen, in andern mit zusammengesetzten Radikalen vereinigt. Säuren der letzteren Art sind die Salpetersäure, in welcher H mit NO_3 , die Schwefelsäure, in welcher H_2 mit SO_4 verbunden sind“. . . . Ferner: „Lassen wir alle Hypothesen vorläufig aus dem Spiele und bewegen uns ausschliesslich auf thatsächlichem Boden, so haben wir zunächst drei Hauptgruppen von Salzen: solche, in welchen das Metall mit einfachen Radikalen, sogenannten Elementen (Chlor, Brom etc.) verbunden ist, und welche daher binär zusammengesetzt sind. Man hat sie früher Haloidsalze genannt. . . . 2) solche, in welchen das Metall mit zusammengesetzten Radikalen, d. h. mit Atomgruppen verbunden ist, und welche daher mindestens ternär zusammengesetzt sind. Man nennt sie Oxysalze (und nannte sie früher Sauerstoffsalze), wenn das zusammengesetzte Radikal ein sauerstoffhaltiges ist, man nennt sie Sulfosalze, wenn dasselbe für Sauerstoff Schwefel enthält. . . .“

Chlor ersetzt wird. Eben so wenig erklärt die in der Formel $H(C_2H_3O_2)$ sich ausdrückende Vorstellung von der Zusammensetzung der Essigsäure, wie es kommt, dass beim Zusammen treten von Eisessig und fünffach Schwefelphosphor nur die Hälfte des Sauerstoffs in der Gruppe $(C_2H_3O_2)$ durch Schwefel ersetzt wird, u. s. f.

Es ist eine unbestreitbare Thatsache, in den Sauerstoffsäuren und Sauerstoffsalzen, welche mehrere Sauerstoffatome enthalten, haben diese letzteren selten gleiche Bedeutung, gleiche Funktionen; das eine oder die einen Sauerstoffatome spielen darin eine andere Rolle, als die andern. Das muss jedenfalls von einer Hypothese über die chemische Constitution der Sauerstoffsäuren und -salze, welche über dem Niveau der Empirie stehen soll, berücksichtigt und erklärt werden. Die moderne Chemie nimmt davon keine Notiz, sie begnügt sich mit der nackten empirischen Auffassung.

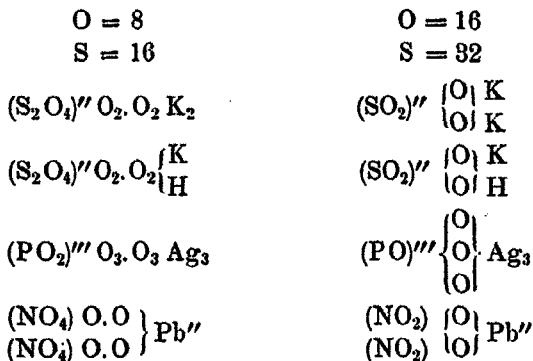
Welchen Weg soll man nun aber gehen, um von diesem Abwege in das richtige Geleise zu kommen? Ich meine, man soll einfach umkehren, und den voreilig verlassenen Weg wieder aufsuchen.

Abgeneigt den Neuerungen, welche Bestehendes über den Haufen werfen, ohne Besseres an die Stelle zu setzen, und ohne dass versucht wird, an das bisher Gültige anzuknüpfen oder mit dem Aufgeben des Irrigen den guten Kern festzuhalten, habe ich, dem Drucke der Thatsachen nachgebend, den Sauerstoff als divalentes Element mit dem Atomgewicht = 16 anerkennen müssen, aber mich nicht entschliessen können, damit zugleich die früheren Ansichten über die Constitution der Sauerstoffsalze gänzlich über Bord zu werfen. Ich legte mir die Frage vor, und habe dieselbe lange zum Gegenstande ernster Studien gemacht, ob das neue Atomgewicht des Sauerstoffs mit der früheren Berzelius'schen Auffassung von der Natur der Sauerstoffsalze wirklich unverträglich sei. — Ich habe eingesehen, dass in den Berzelius'schen Ansichten von der Constitution der Sauerstoffsalze ein gesunder Kern liegt, welcher den Keim der Weiterentwicklung in sich trägt.

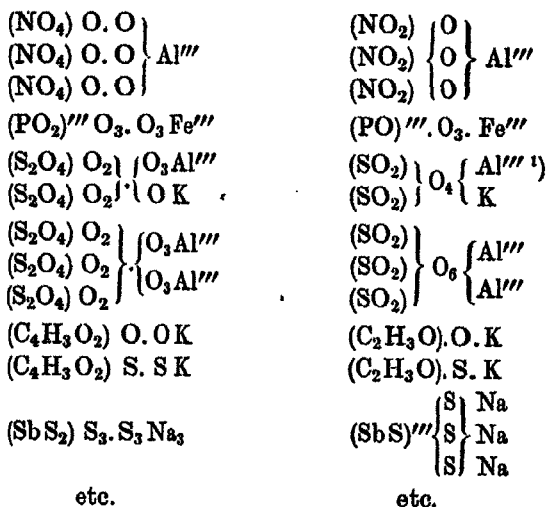
Es ist gewiss nicht Zufall, dass in den neutralen Sauerstoffsalzen, die man früher als Verbindungen von basischen Oxyden mit den Säureanhydriden ansah, Säure und Basis jedesmal die gleiche Anzahl extraradikaler Sauerstoffatome ($O = 8$) enthalten, und es ist nicht nöthig, diesen Erfahrungssatz in Folge der Verdoppelung des Sauerstoff-Atomgewichts fallen zu lassen. Derselbe braucht nur ein wenig modificirt zu werden, um bei der Frage nach der Constitution der Salze auch ferner als erster Leitfaden zu dienen.

Ich halte ihn in folgender modificirter Fassung aufrecht: „In den neutralen Sauerstoffsalzen gehört der extraradikale Sauerstoff zur Hälfte dem Metall (oder Basisradikal) zur andern Hälfte dem Säureradikal an.“ Dieser extraradikale diatome Sauerstoff ist das Bindemittel, die Copula, welche die beiden Glieder, Metall und Säureradikal, zusammenhält.¹⁾

Der Gedanke, welchen man früher durch die Formel: $(NO_4) O. O K$ ($O = 8$) ausdrückte, gewinnt nunmehr folgende symbolische Form: $(NO_2). O. K$, und so bei allen Sauerstoff- und Schwefelsalzen, wie selbstverständlich auch bei den Säuren selbst.



¹⁾ Ganz eben so denkt über die Zusammensetzungsweise der Sauerstoffsalze und -Säuren Blomstrand; vergl. seine Schrift: Die Chemie der Jetztzeit, S. 40 ff. und S. 96.



In diesem Sinne definire ich die Sauerstoffsalze als Verbindungen der Metalle oder überhaupt der basische Oxyde bildenden Radikale mit Säureradikalen, welche beide durch eben so viele Sauerstoffatome copulirt sind, als das Metall resp. das Säureradikal chemische Valenzen besitzt.

Sauerstoffsäuren sind die Verbindungen der Säureradikale mit eben so vielen Wasserstoffatomen als die ersteren Valenzen haben, beide durch die gleiche Anzahl von Sauerstoffatomen

verbunden: $(\text{NO}_2) \text{ O. K}$; $(\text{SO}_2)''' \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right\} \text{H}$; $(\text{PO})''' \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right\} \text{K}$ etc.

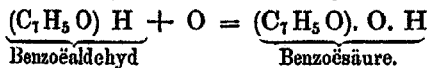
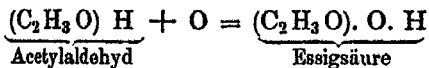
Es wirft sich hier, wie von selbst, eine neue Frage auf, nämlich die: bedarf es zur Vereinigung von Wasserstoff resp. von Metallen mit den Säureradikalen nothwendig des copulirenden Sauerstoffs, oder können die Säureradikale auch ohne den letzteren, gleich den Haloiden mit jenen, Säuren und Salze liefern? und umgekehrt, kann

¹⁾ Vergl. den Aufsatz: Die Aufgaben der Mineralchemie, dies Journ. [2] 1, 3.

zwischen die beiden Bestandtheile eines Haloidsalzes ein Sauerstoffatom sich einschieben, und so aus einem Haloidsalz ein Sauerstoffsalz entstehen?

Letztere Frage ist bejahend zu beantworten. Die Umwandlung von Chlorkalium in unterchlorigsaures Kali $KCl + O = K.O.Cl$ und weiterhin in chlorsaures und überchlorsaures Kali $K.O.(ClO_2)$ und $K.O.(ClO_3)$ bei der elektrolytischen Oxydation liefert dafür einen strikten Beweis.

Was die erste Frage betrifft, so gehören vielleicht die Aldehyde zu den in Rede stehenden Wasserstoffsäuren, welche Säureradikale ohne copulirenden Sauerstoff mit Wasserstoff in unmittelbarer Vereinigung enthalten, dabei aber grosse Neigung besitzen, das fehlende copulirende Sauerstoffatom unmittelbar in sich aufzunehmen:



Aus der unorganischen Chemie sind Verbindungen dieser Art, z. B. $(SO_2) \begin{Bmatrix} K \\ K \end{Bmatrix}$, meines Wissens noch nicht bekannt, wenn nicht etwa die salpetrigsauren Salze zu jener Classe von Verbindungen gehören (salpetrigsaures Kali vielleicht $(NO_2)K$?).

Müssen wir nun, und mir scheint das die richtige Auffassung zu sein, in so eben dargelegter Weise die Sauerstoffsalze als durch Sauerstoff gekoppelte Verbindungen von Metallen mit Säureradikalen betrachten, so ist nicht der mindeste Grund da, die frühere Nomenklatur der Salze mit einer ändern, zumal mit einer so wenig befriedigenden, wie die moderne Nomenklatur ist, zu vertauschen.

Man hat gegen die Berzelius'sche Nomenklatur eingewandt¹⁾, sie sei nicht passend, weil in den Sauer-

¹⁾ S. von Gorp-Besanez, Lehrbuch d. Chemie, vierte Aufl. 1871, 1, 486.

stoffsalzen weder die unversehrten Säuren noch die unversehrten Metalloxyde mehr enthalten seien, — in dem salpetersauren Kaliumoxyd sei weder unveränderte Salpetersäure noch Kaliumoxyd vorhanden. Und doch hat man nicht beanstandet, das Product der Vereinigung von Chlor und Kalium „Chlorkalium“ zu nennen, worin ja auch nicht mehr das, was man Chlor heisst, d. h. nicht mehr das Molekül Chlor existirt.

Es ist unzweifelhaft richtig, auch in dem Salpeter ist nicht mehr das enthalten, was wir unter einem Molekül Kaliumoxyd und einem Molekül Salpetersäure verstehen, also nicht die Verbindungen $\left. \begin{matrix} \text{K} \\ \text{K} \end{matrix} \right\} \text{O}$ und $\left. \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{NO}_2 \end{matrix} \right\} \text{O}$, aber von jedem dieser Bestandtheile findet sich doch die Hälfte im Molekül Salpeter, nämlich K.O.NO_2 wieder. Eben so vereinigen sich, wenn Calciumoxyd und Wasser zusammenkommen, diese beiden nicht unmittelbar zu einem Molekül, sondern es resultiren zwei Moleküle Calciumoxydhydrat: $\text{Ca}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2 (\text{Ca.O.H})$.

Ich meine, eben so gut, wie wir von einem zerbrochenen Topf sprechen, der auch kein Topf (nicht das Molekül Topf) mehr ist, sondern dessen Stücke wir vor uns sehen, dürfen wir auch sagen: salpetersaures Kaliumoxyd, essigsäures Bleioxyd etc.

Salpetersaures Silberoxyd ist, wie der Name deutlich aussagt, kein Silberoxyd mehr, sondern ein durch die Salpetersäure modificirtes, was man eben gar nicht besser ausdrücken kann, als gerade durch jene beiden Worte. Zudem liegt in dieser Bezeichnung noch deutlich das ausgesprochen, was ursprünglich damit beabsichtigt ist, dass nämlich in jenem Salz nicht aller Sauerstoff zu dem Stickstoff gehört, sondern dass auch das Metall unmittelbaren Antheil daran hat.

Die Berzelius'sche deutsche Nomenklatur der Sauerstoffsalze ist, meine ich, so vorzüglich und passt so vollkommen gut zu den zuvor entwickelten Ansichten über die Zusammensetzungsweise derselben, dass, hätte

man für diese eine bezeichnende Nomenklatur erdenken sollen, man keine bessere hätte erfinden können.

Zur Mode geworden war das aus vorgefasster Meinung entsprungene Dogma von der Univalenz der Elemente. Es galt eine Zeitlang bei Vielen als eine unbestreitbare Sache, dass der Schwefel nicht bloss in seinen Verbindungen mit den Metallen, sondern auch in allen übrigen Schwefelverbindungen als zweiwerthiges Element fungire, und man schreckte nicht vor den kühnsten Hypothesen zurück, um diese Idee aufrecht zu halten. Die Existenz des Triäthylsulfjodids hat unwiderleglich bewiesen, dass der Schwefel auch vierwerthig ist, und die jetzt noch daran zweifeln, dass in der Schwefelsäure der sechswerthige Schwefel fungirt, werden bald auch diese noch höhere Valenz des Schwefels anerkennen.

Dass der Kohlenstoff nicht, wie Manche noch meinen, nur vierwerthig ist, beweist die Zusammensetzung des Kohlenoxyds, abgesehen von den vielen andern Verbindungen, worin der Kohlenstoff ebenfalls zweiwerthig auftritt.

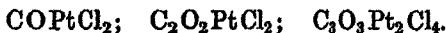
Am schwersten mögen die Jünger der modernen Chemie, wie es scheint, sich entschliessen, die Polyvalenz der Haloide einzuräumen; man hat die geschraubteste Erklärung versucht, um darzuthun, dass das Chlor, Brom und Jod, welche als Salzbilder stets einwerthig fungiren, auch in der Chlorsäure, Ueberjodsäure etc. diese Valenz besitzen. Thatsachen wiegen aber schwerer als Dogmen, und so hat die Entdeckung der mehrbasischen Ueberjodsäure wohl auch zur Folge, dass man den Glauben an die Univalenz der Haloide fallen lässt, und sich zu der Annahme bequemt, dass die Haloide in ihren Sauerstoffverbindungen drei-, fünf- und sogar siebenwerthig sein können.

Wir lernen, wie am Stickstoff, so besonders gut an den Haloiden, dass die Valenz eines Elements nicht absolut, sondern relativ verschieden ist, je nach der Natur

der Elemente, die damit in Verbindung treten. Der fünfwerthige Stickstoff der Salpetersäure kann nicht in gleicher Weise wie mit dem Sauerstoff sich mit fünf Atomen Wasserstoff sättigen. Das Chlor, welches in seinen Sauerstoffsäuren polyvalent ist, scheint in seinen Verbindungen mit den Metallen, wo es so zu sagen als negatives Glied fungirt, diesen gegenüber immer nur eine Valenz zu haben etc.

Die grösste Schwäche der modernen Chemie besteht in der zum Theil wahrhaft naiven Auffassung unserer Aufgabe, die chemische Constitution der Verbindungen zu erforschen. Ich habe mich darüber wiederholt, unlängst auch in diesem Journal¹⁾ ausgesprochen, und ich begnüge mich, im Allgemeinen auf schon Gesagtes hinzuweisen; doch mag ich nicht unterlassen, dem früheren Beispiel von einem Strukturformeltraum²⁾ hier noch ein anderes an die Seite zu stellen, welches besonders deutlich zeigt, wie ausserordentlich leicht es die moderne Chemie ihren Jüngern macht, über die chemische Constitution der Körper schlüssig zu werden.

Ganz vor Kurzem hat Schützenberger³⁾ drei höchst interessante Platinverbindungen beschrieben, welche durch directe Vereinigung von Platinchlorür mit Kohlenoxyd entstehen, und welche er nach folgenden Formeln zusammengesetzt fand:



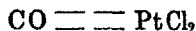
Schützenberger hat ausser ihrer Darstellungsweise noch die Methode ihrer Trennung von einander beschrieben, sodann einige physikalische Eigenschaften angegeben, und über ihr Verhalten beim Erhitzen, bezw. im Strom von Chlor oder Kohlenoxydgas, gegen Wasser und gegen Alkohol kurze Mittheilungen gemacht.

¹⁾ Ueber die Strukturformeln und die Lehre von der Bindung der Atome, 8, 127 ff.

²⁾ Dies. Journ. 8, 133.

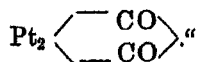
³⁾ Ann. ch. phys. [4] 21, 350. — Dies. Journ. [2] 4, 159 ff.

Diese wenigen Daten reichen ihm hin, damit die chemische Constitution der drei Verbindungen festzustellen. Er sagt gegen Ende seiner Mittheilungen: „Von der Constitution dieser Körper kann man sich mit Hülfe der Atomigkeitslehre leicht Rechenschaft geben. Das Platinchlorür ist zweiatomig, und kann zwei Affinitäten des Kohlenoxyds sättigen, so dass die beständigere Verbindung:

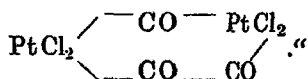


entsteht.“

„Beim Dicarbonylchlorplatinit muss man annehmen, dass die beiden Affinitäten des PtCl_2 durch je eine Affinität der beiden CO gesättigt sind, und dass die übrig bleibenden beiden Affinitäten der CO-Atome sich einander neutralisiren:



„Für die intermediäre Verbindung, Sesquicarbonylchlorplatinit endlich hätte man:

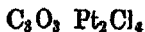
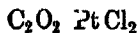


Und das nennt man: — sich über die chemische Constitution Rechenschaft geben —! Herr Schützenberger sagt gleich weiter: „Ich habe mir vorgenommen, die Derivate dieser Körper zum Gegenstand ferneren Studiums und einer späteren Abhandlung zu machen.“ — Er hält es also nicht für nöthig, die Resultate derselben abzuwarten, welche u. a. vielleicht lehren, dass die zweite Verbindung unter geeigneten Verhältnissen Oxalsäure, die dritte möglicher Weise Mesoxalsäure liefert. — Die moderne Chemie bedarf dessen nicht, die Constitution einer neuen Verbindung ist auch ohne Kenntniss ihrer Derivate leicht fest zu stellen.

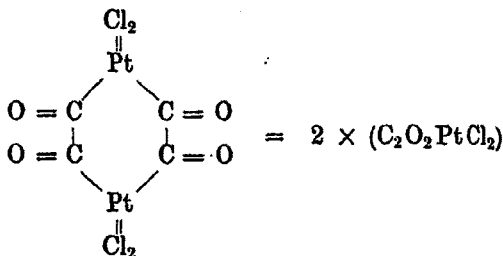
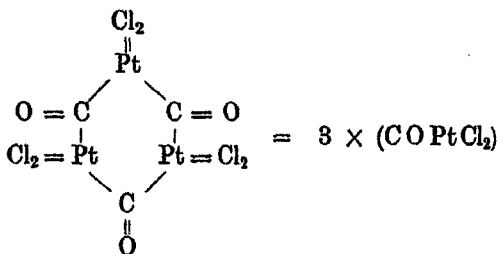
Hat Herr Schützenberger und haben die modernen Chemiker, welche ebenso verfahren, wirklich keine Ahnung davon, dass man solche sogenannte Constitutionsformeln beinahe im Schlafe construirt, dass dieselben über die

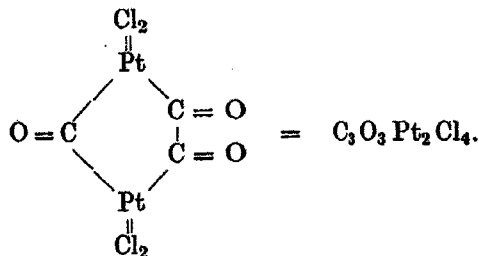
wirkliche Constitution gar Nichts aussagen, dass es überhaupt ganz unmöglich ist, aus so wenigem thatsächlichen Material über die chemische Constitution jener drei merkwürdigen Verbindungen mehr als eine vage Vermuthung zu schöpfen?

Um die Elasticität der Strukturformeln der sog. Bindungschemie auf die Probe zu stellen, habe ich gleich nach dem ersten Durchlesen der Schützenberger'schen Abhandlung die von ihm aus seinen Analysen abgeleiteten drei Formeln:



meinem Amanuensis, welchem der Gegenstand noch völlig fremd war, und dem ich bloss mittheilte, dass die betreffenden Verbindungen aus Platinchlorür und Kohlenoxyd erhalten seien, mit dem Auftrage gegeben, mir damit drei schöne Strukturformeln zu machen. Schon nach einer halben Stunde legte mir derselbe folgende Zeichnungen als Ergebniss seiner Speculation zur Begutachtung vor:





Das letzte Schema stimmt, wie man sieht, mit dem von Schützenberger entworfenen überein; bei den beiden ersten hat meinem Amanuensis offenbar der sechsgliedrige Benzolring vorgeschwebt, und ich bekenne, dass mir, wäre ich moderner Chemiker, diese Formulierung besser gefallen würde als die von Schützenberger, zumal keine Thatsache vorliegt, welche die Verdreifachung resp. Verdoppelung der Formeln verbietet.

Man sieht, die moderne Bindungschemie leistet Unglaubliches: Man stellt durch die Elementaranalyse die atomistische Zusammensetzung einer neu entdeckten Verbindung fest, von der man höchstens zu wissen braucht, wie sie entstanden ist, und bestimmt sodann mit Hilfe der Atomigkeitslehre die Constitution derselben, was man noch bequemer durch einen Gehülfen besorgen lassen kann.

Was heisst in der modernen Chemie „chemische Constitution“? Ich habe mich eifrigst bemüht, darüber klar zu werden, aber vergebens, denn die Definition dieses Begriffs lautet bei verschiedenen Chemikern verschieden und ist oft noch dazu unklar.

Berzelius hat zuerst empirische und rationelle Zusammensetzung, empirische und rationelle Formeln unterschieden. Die Ermittlung der empirischen Zusammensetzung geht nicht weiter, als bis zur Kenntnissnahme von der Zahl der das Molekül einer Verbindung zusammensetzenden elementaren Atome; in diesem Sinne wird die empirische Zusammensetzung der Benzoëssäure durch die empirische Formel: $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ ausgedrückt. — Unter

rationeller Zusammensetzung, gleichbedeutend mit chemischer Constitution, hat Berzelius die Zusammensetzung verstanden, deren Erforschung die Erkenntniss der näheren Bestandtheile einer Verbindung, oder, der darin vorhandenen Atomgruppen, der zusammengesetzten Radikale, erstrebt. Die solche Vorstellungen ausdrückenden Formeln, z. B. die für das Essigsäurehydrat: $(\text{CH}_3)\text{CO.O.H}$, hat Berzelius rationale Formeln genannt.¹⁾

Die Bezeichnungen: chemische Constitution und rationale Zusammensetzung, haben neuerdings einigen Chemikern nicht mehr gefallen, und so hat u. A. Butlerow den Namen „chemische Struktur“ eingeführt. Wenn indess derselbe sagt²⁾: „Offenbar ist eigentlich die Constitution im Sinne Kolbe's³⁾ das, was oben chemische Struktur genannt wurde“, so ist das ein Irrthum. Butlerow (l. c. S. 36) nennt chemische Struktur „die Art und Weise der gegenseitigen Bindung der elementaren Atome in einem Molekül“. — Er behauptet S. 68, ich habe in meinem Lehrbuche der Chemie keine ganz klar ausgesprochene Definition des Begriffes „chemische Constitution“ gegeben, sagt aber gleich weiter, ich verstehe darunter „die eigentlichen Angriffspunkte der chemischen Verwandtschaftskräfte.“

Ich vermag über die Art und Weise, wie die elementaren Atome in einem Molekül sich gegenseitig binden, mir keine Vorstellung zu machen, noch werden die Chemiker überhaupt jemals eine davon gewinnen. Grade an der Stelle, von welcher Butlerow meint, ich habe mich über das, was ich unter chemischer Constitution verstehe, nicht ganz klar ausgesprochen⁴⁾, habe ich deutlich gesagt:

¹⁾ Einige Chemiker haben später die empirischen Umsetzungsformeln rationale Formeln genannt, und dadurch unnötiger Weise zu Missverständnissen Veranlassung gegeben.

²⁾ Butlerow, Lehrbuch der organischen Chemie, deutsche Ausgabe 1868, S. 67.

³⁾ d. h. Berzelius's, in dessen Schuhen ich hier stehe. H. K.

⁴⁾ Mein Lehrbuch der organischen Chemie, 1, 13.

„wir werden allerdings durch unsere Forschungen über die chemische Constitution der Körper niemals eine klare Anschauung von der Art und Weise gewinnen, wie die einzelnen Atome gegen einander gelagert sind, aber welche Funktionen einzelne Atome oder Atomgruppen ändern gegenüber in den organischen Verbindungen haben, bleibt dem geistigen Auge nicht verhüllt.“

Wenige Zeilen vorher habe ich mich über unsere Aufgabe, die chemische Constitution oder, was gleichbedeutend ist, die rationelle Zusammensetzung der Verbindungen zu erforschen, mit folgenden Worten ausgesprochen:

„Ehe wir die näheren Bestandtheile der organischen Verbindungen, d. h. die eigentlichen Angriffspunkte der chemischen Verwandtschaftskräfte, nicht genau erforscht haben, ist jedes weitere Vorgehen in der Wissenschaft unmöglich. Die nächste und wichtigste Aufgabe der organischen Chemie ist daher die Erforschung der die organischen Verbindungen zusammensetzenden näheren Bestandtheile, überhaupt die Frage nach der rationellen Zusammensetzung derselben.“

Wie Butlerow nach Kenntnissnahme dieser Worte, welche, meine ich, nicht misszuverstehen sind, behaupten kann, das, was ich chemische Constitution nenne, falle zusammen mit dem, was er mit dem Wort Struktur bezeichnet, ist mir unbegreiflich. Ich meinerseits muss mich entschieden dagegen verwahren.

Ich habe oben gesagt, dass das Wort „chemische Constitution resp. Struktur“ von den Chemikern in verschiedenem Sinne gebraucht und verschieden defnirt wird; ich lasse als Beweis hier eine Zusammenstellung der Aussprüche mehrerer Chemiker über diesen Gegenstand folgen:

Gerhardt ¹⁾ sagt: „la constitution moléculaire des corps, c'est-à-dire le véritable arrangement de leurs atomes.“

¹⁾ Traité de Chimie organique 1856, 4, 561.

Kekulé¹⁾: „Die Constitution d. h. die Lagerung der Atome in der bestehenden Verbindung.“

Butlerow²⁾: „chemische Struktur, d. i. die Art und Weise der gegenseitigen chemischen Bindung der elementaren Atome in einem Molekül.“

Heintz³⁾: „chemische Struktur, d. i. die Beschaffenheit chemischer Verbindungen, wonach sie Elemente enthalten, die verschieden fest aneinander gekettet sind.“

Derselbe⁴⁾: „chemische Struktur ist die Beschaffenheit der chemischen Verbindungen, welche sie vermöge der relativen Entfernung ihrer Atome von einander erlangen.“

v. Gorup-Besanez⁵⁾: „chemische Constitution, d. i. die Lagerung der Atome, die Gruppierung derselben in dem Molekül einer chemischen Verbindung, worüber wir aus ihrer Bildungsweise, ihrem Verhalten und ihren Umsetzungen Anschauung gewinnen.“

Erlenmeyer⁶⁾: „Unter der relativen Constitution einer chemischen Verbindung verstehen wir die relative Zusammenfügungsweise der Affinivalente ihrer Elementarbestandtheile.“

Derselbe⁷⁾: „Constitution der Körper, d. h. die Aneinanderfügungsweise der Elementarbestandtheile der Körper.“

Derselbe⁸⁾: Constitution, d. h. die Ruhelage der Bestandtheile der Körper.“

¹⁾ Lehrbuch der organischen Chemie, 1861, 1, 157 und 158.

²⁾ Lehrbuch der organischen Chemie, deutsche Ausgabe, S. 36.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 182, 22.

⁴⁾ Dasselbst.

⁵⁾ Lehrbuch der organischen Chemie, dritte Aufl. 1868, S. 6.

⁶⁾ Lehrbuch der organischen Chemie 1867, S. 65.

⁷⁾ Die Aufgabe des chemischen Unterrichts; Rede, gehalten in der öffentlichen Sitzung d. k. Akademie der Wissenschaften zu München 1871, Separatabdruck S. 7.

⁸⁾ Ebendasselbst. S. 10. — Erlenmeyer hat dem Separatabdruck noch 7½ Seiten lange Anmerkungen angefügt, welche eine Kritik meiner theoretisch-chemischen Ansichten enthalten. Ich will diese Kritik aus Rücksicht auf den Verfasser mit Stillschweigen übergehen.

Schützenberger¹⁾ endlich scheint unter chemischer Constitution der Körper die Zusammensetzungsweise zu verstehen, zu deren Ermittlung die Anwendung der Atomigkeitslehre genügt.

Welchen Sinn hat nun eigentlich das Wort: chemische Constitution? — Ich antworte: jeden möglichen, zum Theil selbst unfasslichen Sinn, nur nicht den, in welchem dieses Wort von Berzelius gebraucht ist.

Berzelius nannte einst die Erforschung der chemischen Constitution die höchste Aufgabe der Chemie. Merkwürdig, der Eine löst dieses höchste Problem mit Leichtigkeit, ja spielend mittelst der Atomigkeitslehre, und Andere, welche unter Constitution die Lagerung der Atome verstehen, welche gar von einer topographischen Lagerung der Atome reden, stellen sich Aufgaben, deren Lösung unmöglich ist.

Von den Chemikern, welche die Worte: Lagerung, Aneinanderfügungsweise, Art und Weise der Bindung, relative Entfernung, Ruhelage der Atome häufig gebrauchen, welche von der einen und von der anderen Seite eines Moleküls reden (Kekulé), oder gar die Ortsveränderung der Atome in einer Verbindung ergründen wollen (Erlenmeyer), haben Einige die wirklich räumliche Lagerung im Sinne, Andere verwahren sich hiergegen, noch Andere stellen ihre Sätze auf Schrauben. Sie dürfen sich wahrlich nicht beklagen, wenn sie missverstanden werden; sie tragen selbst die Schuld davon.

Wenn mich Jemand versichert, er denke nicht an die Lagerung im Raume, wenn er von der Lagerung der Atome spreche, so glaube ich ihm das²⁾; aber ich habe das Recht

¹⁾ Dies. Journal, [2] 4, 169.

²⁾ Anders macht es Erlenmeyer, welcher, obgleich ich oft wiederholt deutlich ausgesprochen habe, dass ich alle Versuche, die räumliche Lagerung der Atome in einer Verbindung zu ermitteln, für vergeblich halte, doch kein Bedenken getragen hat zu versichern, meine Betrachtungsweisen seien gewiss nichts anderes, als Versuche, die räumliche Lagerung der Atome zu bestimmen. (Zeitschrift für Chemie, 1863, 6, 22).

zu behaupten, dass das Wort Lagerung ein schlecht gewähltes sei; ich wenigstens kann mir von der Lagerung der Theile eines Dinges und von der Struktur eines Körpers keine Vorstellung machen, wenn ich dabei vom Räumlichen abstrahiren soll. Eben so wenig kann ich mir eine Ortsveränderung denken, ohne einen Ort, ohne einen Raum, in welchem die Ortsveränderung statt haben soll.

Weshalb gebrauchen die Chemiker, welche, indem sie von Lagerung und Aneinanderfügungsweise der Atome, von der Art und Weise ihrer Bindung, von der Struktur sprechen, damit nicht die räumliche Lagerung etc. verstanden wissen wollen, diese so leicht misszuverstehenden Ausdrücke? weshalb wählen sie nicht andere unzweideutigere Bezeichnungen?

Es ist nicht schwer zu verstehen, wie es kommt, dass gerade in neuerer Zeit eben jene Worte so oft gebraucht werden. Das datirt von der Zeit, wo man angefangen hat, sich die Atome auf Papier zu zeichnen, und so sich bildliche Darstellungen von einer möglichen Gruppierung derselben zu machen. Diese bildlichen Darstellungen erweckten unbewusst Vorstellungen von der Lagerung, Bindungsweise etc. der auf dem Papier zur Anschauung gebrachten Atome, wodurch eben diese Worte den Chemikern, die solche Bilder entwarfen, mehr und mehr geläufig wurden, ohne dass sie Schlimmes dabei dachten. — Solche Bilder verschiedener Art findet man u. A. in Kekulé's Lehrbuch der organischen Chemie 1, 160, 162, 164 ff.; 2, Tafeln zu S. 498 ff., auch S. 515, 672 und 744; ferner in Chem. Soc. J. 1865 [2] 3, 232 ff. und an vielen andern Orten. Dahin gehören ebenfalls die Zeichnungen, welche die Verkettung der Atome veranschaulichen sollen, so wie die Mehrzahl der Strukturformeln, deren eine ich Bd. 3, 133 besprochen habe.

Ist es zu verwundern, wenn junge Chemiker, welche sehen, dass die Lehrbücher, aus denen sie sich unterrichten, von solchen Strukturformeln mit den wunderbarsten Bindungen strotzen, allmählich glauben, eben so seien die

Atome gelagert und aneinandergesetzt, wie die Zeichnungen es darstellen, und sie könnten sich von der Art und Weise der Bindung und über die Ortsveränderungen der Atome wirkliche Vorstellungen machen?

Es ist hohe Zeit, dass die moderne Chemie auf der schiefen Ebene, auf welche sie durch den Wahn, man könne die Struktur der chemischen Verbindungen und die Lagerung der Atome erforschen, gerathen ist, inne hält, und dass man zu verneinen aufhört, die Anwendung der Atomigkeitslehre genüge, damit die Constitution der chemischen Verbindungen zu ergründen.

Aus der Erkenntniss, dass jedem Elemente eine bestimmte höchste Sättigungscapacität (Atomität) inne wohnt, hat sich der Lehrsatz entwickelt, dass, wenn dieser Sättigungscapacität Genüge geleistet ist, dass also wenn Kalium sich mit einem Atom Chlor verbunden hat, oder wenn Kali und Schwefelsäure einander völlig neutralisirt haben, die resultirenden Verbindungen, weil sie keine freien, ungebundenen Affinitäten mehr haben, auch keine Affinitäten mehr äussern, und darum sich nicht weiter mit anderen Körpern verbinden können.

Dieser fundamentale Lehrsatz der modernen Chemie ruht auf schwachen Füßen; er ist eben falsch.

Wir wissen, dass das Chlorkalium, worin keins der beiden einwerthigen Elemente nach ihrer Vereinigung freie Affinität mehr hat, sich dennoch mit anderen Körpern verbindet, dass es sich mit Platinchlorid, wie eine Base mit einer Säure, zu einem sehr beständigen neuen Salz vereinigt; wir wissen, dass in ähnlicher Weise schwefelsaures Kali mit andern schwefelsauren Metallsalzen stabile sog. Doppelsalze giebt, dass endlich eine zahllose Menge neutraler Salze, in denen der Bindungschemiker keine freien Affinitäten mehr zu entdecken im Stande ist, mit Wasser, Halhydratwasser und Krystallisationswasser, zusammenzutreten, wovon einzelne Moleküle, z. B. das Halhydratwasser im Kupfervitriol, sogar mit starker Affinität festgehalten werden.

Wer nicht im Vorurtheil der exklusiven Atomigkeitslehre befangen ist, wird aus diesen und zahlreichen andern ähnlichen Beobachtungen folgern, dass es für den Chemiker noch etwas mehr zu ergründen giebt, als wie die Atome der Elemente gemäss dem Atomitätsgesetze an einander gekettet sind, und dass die Atomigkeitstheorie nicht ausreicht, die chemische Constitution der Verbindungen zu erforschen.

Ich höre hier mir zurufen, die Verbindungen des Chlorkaliums mit Chlorplatin, die des schwefelsauren Kalis mit schwefelsaurem Eisenoxydul, die der Salze mit Krystallwasser und Halhydratwasser sind ja molekulare Verbindungen!

Das ist freilich ein Wort und klingt sogar recht gelehrt, aber es ist eben nur ein Wort, wie jenes, von dem der Dichter sagt: „wo die Begriffe fehlen, da stellt ein Wort zu rechter Zeit sich ein“. Man täusche sich nicht, mit diesem Worte erklärt man Nichts, am wenigsten, wie es kommt, dass zwei Körper, welche ihrer Zusammensetzung nach, gemäss der Atomigkeitstheorie keine freien Affinitäten mehr haben, solche dennoch äussern und sich deshalb chemisch verbinden. — Fügen wir uns der Macht der Thatsachen und machen wir uns mit dem Gedanken vertraut, dass die Atomigkeitstheorie nicht unfehlbar ist, nicht alles erklärt.

Die Erforschung der chemischen Constitution (rationalen Zusammensetzung) der Verbindungen bleibt nach wie vor, was Berzelius¹⁾ schon vor 25 Jahren aussprach, die höchste Aufgabe der Chemie, und ich führe mit Rücksicht auf die Leichtigkeit, womit die modernen Chemiker die Constitution der Körper zu erfassen vermeinen, hier noch folgende weitere Worte an, welche Berzelius jenem Ausspruch unmittelbar folgen lässt. Derselbe sagt:

„Bei Versuchen, um zur Kenntniss von der rationalen Zusammensetzung der Körper zu gelangen, kann man niemals genug Vorsicht in den Schlüssen, genug Gründ-

¹⁾ Lehrbuch der Chemie, 5^{te} Aufl. 1847, 4, 32.

lichkeit in den Urtheilen und genug Vielseitigkeit in den Beweisen anwenden. Die Wissenschaft leidet und wird noch lange leiden an erdichteten rationellen Formeln lebhafter Phantasien, für welche Formeln kein weiterer Beweis existirt, als dass ihnen nicht durch die empirischen widersprochen wird.“ —

Man hat mir vorgeworfen, ich habe mich nicht deutlich genug darüber ausgesprochen, was ich unter chemischer Constitution verstehe. Mit Verweisung auf das schon S. 259 darüber Gesagte, bemerke ich hier ausdrücklich, dass das Wort „chemische Constitution“ für mich noch heute dieselbe Bedeutung hat, in welcher dasselbe zuerst von Berzelius gebraucht ist; dass ich vollkommen auch mit Kopp übereinstimme, wenn er in seinem Lehrbuch der theoretischen Chemie, 2. Auflage 1863, S. 253 sagt: „als Untersuchung über die rationelle Constitution der chemischen Verbindungen bezeichnet man die Frage, welche näheren Bestandtheile man in den verschiedenen chemischen Verbindungen annehmen soll“, und dass ich über diese Frage gegenwärtig noch ganz dieselben Ansichten habe, welche ich vor zehn Jahren in dem 1861 erschienenen Hefte der zweiten Auflage des chemischen Handwörterbuchs, Bd. 2, dritte Abtheilung, S. 188—192 in dem Artikel „Constitution“ ausführlich dargelegt habe.

Ich lasse hier einen wörtlichen Abdruck dieses Aufsatzes folgen:

„Wie die chemischen Verbindungen die einzelnen Atome räumlich gelagert enthalten, wird dem leiblichen und geistigen Auge immer verborgen bleiben. Gleichwohl können wir von ihrer chemischen Constitution, d. h. von ihren näheren Bestandtheilen und deren Functionen, bestimmte Anschauungen gewinnen. Es ist gewiss, dass die chemischen Körper ihre constituirenden Elemente nicht beliebig durch einander gewürfelt, sondern dass sie dieselben unter sich zu näheren Bestandtheilen verbunden enthalten, und dass ihre Natur eben so sehr von der Verschiedenheit der Verbindungsweise ihrer näheren Bestandtheile, wie von dem chemischen Charakter der entfernten elementaren Stoffe

abhängt. Es ist nicht minder gewiss, dass jede chemische Verbindung im Zustande der Ruhe ihre entfernteren und näheren Bestandtheile immer in derselben Verbindungsweise enthält. Diese Wahrheiten bilden die Basis unserer Forschungen auf jenem Gebiete.“

„Die Erforschung der rationellen Zusammensetzung, d. i. der chemischen Constitution, ist, nach Berzelius¹⁾, die höchste Aufgabe der Chemie; sie ist zugleich auch die schwierigste, wie sich schon daraus ergibt, dass noch heute die Ansichten der Chemiker über die einfachsten Gegenstände weit auseinander gehen; sie erfordert ausser reichen Erfahrungen und grosser Vielseitigkeit der Beweisführung ausserordentliche Vorsicht in den Schlüssen, Gründlichkeit im Urtheile, und neben Combinationsgabe einen gewissen chemischen Tact. Die Frage, ob die Hydrate Wasser als solches enthalten oder nicht, ist, so leicht bei oberflächlicher Betrachtung ihre Beantwortung scheinen mag, noch immer nicht erledigt. So viel Wahrscheinlichkeit auch die Ansicht hat, dass im Schwefelsäurehydrat und im Kalkhydrat Wasser vorhanden ist, so kann doch die Thatsache, dass beide durch eine directe Vereinigung der betreffenden wasserfreien Oxyde mit Wasser entstehen, allein nicht als strieter Beweis dafür gelten, man würde sonst z. B. auch Bleisuperoxyd und schweflige Säure, weil sie sich unmittelbar zu schwefelsauren Bleioxyd vereinigen, für die näheren Bestandtheile dieses Salzes halten können.“

„Noch viel grössere Schwierigkeiten hat die Untersuchung dieser Fragen auf dem Gebiete der organischen Chemie, wo es nur selten gelingt, die Verbindungen direct aus ihren Bestandtheilen zusammen zu setzen, und wo verschiedene Bildungsweisen der Körper und die noch viel mannigfacheren Zersetzungen die verschiedensten Deutungen zulassen.“

„Den ersten Grund zu einer rationellen Behandlung dieser schwierigen Untersuchungen hat Berzelius durch seine in modificirter Form noch heute gültige Radicaltheorie und durch strenges Festhalten an dem von ihm zuerst aufgestellten Grundsatz gelegt, welchem auch die Radicaltheorie ihre Entstehung verdankt, nämlich dass die Erfahrungen, welche über die Verbindungsweise der Grundstoffe in der unorganischen Natur gemacht sind und weiter gesammelt werden, der allein zuverlässige Leitfaden sind zur Beurtheilung der Verbindungsweise der Elemente in den organischen Stoffen.“

„Auf dieser Basis haben sich die theoretisch-chemischen Ansichten rasch zu immer grösserer Vollkommenheit entwickelt. Wo man dieselbe verlassen hat, ist man jedesmal auf Irrwege gekommen, von denen stets und mit Erfolg wieder in die von Berzelius vorgezeichnete Bahn eingelenkt ist. Selbstverständlich erstrecken sich dieselben Meinungsverschiedenheiten, welche über die rationelle Zusammensetzung der

¹⁾ Lehrbuch der Chemie, 5. Aufl., 4, 82.

unorganischen Verbindungen, z. B. über die obige Frage obwalten, ob die Hydrate Wasser enthalten oder nicht, auch auf die organischen Verbindungen, doch sind dieselben ohne wesentlichen Einfluss auf die weitere Frage nach der Natur der zusammengesetzten organischen Radikale. Denn mag man den Alkohol als Aethoxyhydrat oder als Wasser betrachten, worin ein Atom Wasserstoff durch ein Atom Aethyl ersetzt ist, dariu kommen beide Vorstellungen überein, dass Aethyl im Alkohol enthalten ist. Was aber Aethyl ist und welche seine näheren Bestandtheile sind, bleibt weiter zu erforschen.“

„So weit auch unsere Vorstellungen über die rationelle Constitution der verschiedenen Classen der chemischen Verbindungen und über die Natur der organischen Radikale gegenwärtig von denjenigen abweichen, welche noch vor zwanzig, ja vor zehn Jahren Geltung hatten, so hat doch nach wie vor die Radikaltheorie allgemeine Geltung behalten. In welcher Weise sie allmählich weiter ausgebildet ist, lässt sich an keinem Beispiele besser verfolgen, als an der Essigsäure.“

„Diese Säure galt zuerst als das Trioxyhydrat des Acetylradikals, C_4H_3 , von welchem man anfangs annahm, dass darin alle vier Kohlenstoffatome und anderseits die drei Wasserstoffatome gleichwerthig seien. Später erkannte man, dass Methyl einen Bestandtheil dieses Radikals ausmacht, und dass demnach zwei Atome Kohlenstoff eine andere Rolle spielen und andere Functionen haben, als die beiden im Methyl vorhandenen Kohlenstoffatome. Bald darauf lieferte Gerhardt durch die Entdeckung neuer Ammoniake mit sauerstoffhaltigen Säureradikalen den Beweis, dass auch die drei Sauerstoffatome der Essigsäure nicht gleichwerthig sind, dass vielmehr zwei derselben mit dem Acetyl, $(C_2H_3)C_2$, ein sauerstoffhaltiges Radical: $(C_2H_3)C_2O_2$ bilden, und dass dieses als näherer Bestandtheil in der Essigsäure fungirt. Demgemäss galt die Essigsäure als das Monooxyhydrat eines aus 2 At. Kohlenstoff, 2 At. Sauerstoff und 1 At. Methyl bestehenden Acetylradikals, welche Vorstellung indess bald noch eine weitere wesentliche Modification erfahren hat.“

„Die in Folge von Frankland's Entdeckungen zuerst gewonnene Erkenntniß, dass Alkoholradikale an Stelle des Sauerstoffs, Chlors etc. in unorganische Verbindungen eintreten können, und dass z. B. die Kakodylsäure, welche man früher mit der arsenigen Säure verglich, auf die Zusammensetzung der Arsensäure bezogen werden muss, sofern zwei der fünf Sauerstoffatome der letzteren durch zwei Atome Methyl substituirt sind, hat zu der Vorstellung geführt, dass auch in der Kohlensäure ähnliche Substitutionen möglich seien, welche Idee durch Wanklyn's Entdeckung der directen Erzeugung von Essigsäure und Propionsäure aus Kohlensäure die vollste Bestätigung erhielt.“

„Damit ist über die Constitution der Essigsäure wieder ein ganz neues Licht verbreitet, ohne dass dadurch die Richtigkeit der bisherigen Betrachtungsweise im Geringsten beeinträchtigt wird.“

„Man sieht nun, welche Functionen die 2 Atome Kohlenstoff, die 2 Atome Sauerstoff und das Methylatom in der Essigsäure haben. Die ersten beiden: C_2O_2 bilden das Radical, welches die Essigsäure und Kohlensäure gemein haben, und das Methyl der Essigsäure nimmt die Stelle eines der beiden extraradikalen Sauerstoffatome der Kohlensäure ein, ohne übrigens durohaus dessen Functionen zu übernehmen, wie schon die verschiedene Basicität beider Säuren ausweist, welche überall von der Anzahl der extraradikalen Sauerstoffatome abhängt.“

„Durch Erwägungen ähnlicher Art ist man weiter zu der Erkenntnis gelangt, dass auch im Aethyl und den kohlenstoffreicheren Alkoholradikalen nicht alle Kohlenstoffatome gleichwerthig sind, sondern dass ihre Verbindungen in ähnlicher Weise, wie die fetten Säuren, von der Kohlensäure deriviren, nämlich zwei weitere Sauerstoffatome der letzteren durch je zwei Wasserstoffatome vertreten enthalten.“

„Die Bedeutung dieser Forschungen, welche die eigentliche Philosophie der Chemie bilden, wird gegenwärtig noch vielfach verkannt, und die Frage nach den näheren Bestandtheilen und deren Functionen in den chemischen Verbindungen mit dem Suchen nach der Erkenntnis der räumlichen Lagerung der Atome verwechselt. Die chemische Wissenschaft wird jetzt nicht mehr erheblich gefördert, wenn man sich darauf beschränkt, die chemischen Verbindungen rein schematisch in die drei Rubriken: Wasserstoff, Wasser und Ammoniak einzureihen, und sich damit begnügt, die Erkenntnis gewonnen zu haben, dass zusammengesetzte Radikale die Stelle der einzelnen Wasserstoffatome in jenen drei Typen einnehmen; die Chemie hat die höhere Aufgabe, zu erforschen, welche die näheren Bestandtheile dieser Radikale sind. Diese Frage lässt aber, wie schon Kopp¹⁾ bemerkt, jene Typentheorie offen.“

„Um zur Erkenntnis der näheren Bestandtheile der organischen Verbindungen zu gelangen, sind vor Allem immer möglichst vielfältige Erfahrungen theils über ihre Bildungsweisen, theils über ihre Zersetzungen zu sammeln, und nachdem man sich hieraus eine bestimmte Ansicht gebildet hat, ist mit Umsicht zu prüfen, ob diese Vorstellung in allen Consequenzen sich bewährt, und ob sie auch auf verwandte ähnliche Fälle anwendbar ist. Für die Richtigkeit der Annahme, dass Methyl ein constituirender Bestandtheil der Essigsäure sei, hatte die Bildung der letzteren aus Cyanmethyl und selbst die Abscheidung des Methyls bei der Elektrolyse des essigsauren Kalis allein nicht ausreichende Beweiskraft; es galt zu prüfen, ob die hieraus als nothwendige Consequenz sich weiter ableitende Hypothese hinreichenden Halt habe, dass auch die übrigen fetten und die analogen aromatischen Säuren

¹⁾ Lehrbuch der physikalischen und theoretischen Chemie, im ersten Band von Graham-Otto's Lehrbuch der Chemie, S. 853.

dem Methyl ähnliche Radikale besitzen, und ob das gesammte chemische Verhalten der Essigsäure wie ihre verschiedenen Bildungsweisen damit gut in Einklang zu bringen seien. Die Untersuchung dieser Frage führte zu der weiteren Hypothese, dass auch Aldehyd, das Aceton, Grubengas, Kakodyloxyd etc., ja selbst der Alkohol und das ölbildende Gas Methyl enthalten.“

„Hätten sich diese Schlussfolgerungen als irrig erwiesen, so würde damit auch die Annahme der Präexistenz des Methyls in der Essigsäure eben so sehr an Wahrscheinlichkeit verloren haben, wie sie gerade dadurch die Hauptstütze erhalten hat, dass jene Konsequenzen der Reihe nach volle Bestätigung fanden.“

„Welche Rolle die einzelnen Bestandtheile der organischen chemischen Verbindungen in denselben spielen, und welchen relativen Werth sie einander gegenüber haben, lässt sich übrigens nicht immer bloss aus dem chemischen Verhalten und ihren Bildungsweisen erkennen; es bedarf dazu ausserdem noch der sorgfältigen Vergleichung mit den einfacher constituirten unorganischen Verbindungen, als deren Abkömmlinge sie aufzufassen sind. Dass, um dies durch ein Beispiel zu erläutern, die beiden Chloratome in dem Chlorid der Chlorpropionsäure, $C_3H_4O_2Cl_2$, nicht gleichwerthig sind, giebt allein schon das Verhalten gegen Wasser kund. Aus seinem übrigen Verhalten, und namentlich aus seiner Beziehung zur Propionsäure, geht weiter unzweideutig hervor, dass das eine Chloratom im Radikal steckt, wie die rationelle Formel $C_3 \begin{matrix} H_4 \\ | \\ Cl \end{matrix} (C_2O_2) Cl$ ausdrücken mag. In welcher Beziehung aber das gechlorte Aethyl zu den übrigen Bestandtheilen jener Verbindung steht, und welche Rolle dasselbe darin spielt, lernt man allein durch den Vergleich mit der Zusammensetzungsweise der unorganischen Verbindungen (der Kohlensäure oder dem Chlorid der Kohlensäure), mit denen dasselbe analoge Zusammensetzung hat, und wovon es in letzter Linie abstammt.“

„Wie man schon früher bei den organischen Basen erst durch die Vergleichung mit dem Ammoniak, wo die Verhältnisse wegen der Gleichwerthigkeit seiner drei Wasserstoffatome einfach sind, zu einer richtigen Anschauung ihrer Zusammensetzung gelangte, so ist nachher in gleicher Weise der constitutionelle Zusammenhang der Alkohole, Aldehyde, Acetone, der zugehörigen Säuren etc. nebst ihren mannigfachen Abkömmlingen dadurch klar geworden, dass man angefangen hat, sie als mittelbare und unmittelbare Abkömmlinge der Kohlensäure aufzufassen. Ein Gleiches gilt von den Derivaten des Kohlenoxyds, der Schwefelsäure, schwefligen Säure, den organischen Arsen- und Antimonverbindungen u. a. m., deren chemische Constitution auch nur durch strieto Vergleichung mit deren unorganischen Prototypen in allen Details zu entziffern sein wird.“

Meine in vorstehendem Aufsätze ausgesprochenen Ansichten über die Aufgaben der Chemie und über die Behandlung der Frage nach der rationellen Constitution der chemischen Verbindungen, haben sich bis heute in keinem wesentlichen Punkte geändert. Die einzige kleine Aenderung, die ich darin vorzunehmen haben würde, wenn ich den Aufsatz jetzt neu zu schreiben hätte, wäre die, welche durch die neuen Atomgewichte des Sauerstoffs und Kohlenstoffs nothwendig geworden ist. — Eben jene Grundsätze haben mich mehr als zwanzig Jahre immer gut geleitet und wiederholt vor Abwegen bewahrt, so neuerdings auch vor den Moden der modernen Chemie.

Leipzig, den 27. September 1871.

Ueber einige electrocapillare (chemosmotische)
Erscheinungen;

von

O. Loew.

Mit dem Namen „Electrocapillarität“ belegt Becquere¹⁾ die Aeusserungen chemischer Kräfte, die sich zeigen, wenn zwei verschiedenartige Körper in Capillaren oder durch dünne Schichten hindurch auf einander wirken. Als Capillare diente zu seinen Versuchen anfangs ein Spalt in einem Glasgefäß, als Zwischenschichte benützte er thierische Membran oder Pergamentpapier. Becquere^l fand, dass unter diesen speciellen Umständen die chemischen Zersetzungen meist ganz verschieden von dem gewöhnlichen Verhalten vor sich gehen. Wenn Kupfervitriollösung auf der einen Seite einer Membran, einfach Schwefelkalium auf der anderen Seite sich befindet, so wird nicht Schwefel-

¹⁾ Jahresber. 1866—68.

kupfer, sondern metallisches Kupfer abgeschieden. Becquerel schreibt dieses elektrischen Strömen zu und da die Zersetzung in Capillaren stattfindet, belegt er diese Erscheinungen mit dem Namen „Elektrocapillarität“.

Ich glaube, der Name ist nicht bezeichnend genug gewählt, indem sich diese Erscheinungen auch ebenso gut ohne Zuhülfenahme von Gesetzen der Elektrizität erklären lassen. Ich möchte den Namen „Chemosmose“ vorschlagen, da wir hier einer Osmose begegnen, die von eigenthümlichen chemischen Vorgängen begleitet ist.

Dass sich derartige Erscheinungen auch ohne Anwendung einer Membrane herbeiführen lassen, zeigen folgende an und für sich unbedeutende Beobachtungen.

Bringt man in ein Probirrohr einen mässig grossen Krystall von Kupfervitriol und füllt man das Rohr mit einer concentrirten Lösung von einfach Schwefelkalium, so bemerkt man zuerst am Krystall die Bildung einer schwarzen Kruste von Schwefelkupfer; kaum hat sich diese gebildet, so sieht man vom Krystall aufwärts eine dunkelgelbe Schichte steigen, die durch allmähliche gleichmässige Mischung der ursprünglich farblosen Flüssigkeit eine dunkelgelbe Farbe ertheilt; offenbar hat sich nun zweifach Schwefelkalium gebildet. Entfernt man nach ohngefähr zwölf Stunden diese Flüssigkeit und wäscht vorsichtig den zu Boden sitzenden schwarzen Klumpen, so findet man, dass unter der Kruste von Schwefelkupfer metallisches Kupfer abgeschieden ist; keine Spur unzersetzten Kupfervitriols ist mehr vorhanden. Offenbar spielte hier die Kruste von Schwefelkupfer die Rolle der Membran; dass jedoch diese Kruste von einer besonderen Molecularstructur sein muss, um das erwähnte Resultat zu geben, fällt sofort in die Augen, wenn man statt Kupfervitriol nun einen Krystall von Silbernitrat anwendet. Man findet zwar auch hier, dass sich der Krystall sofort mit einer Schichte von Schwefelmetall umgibt, allein von Bildung einer gelben Färbung der Lösung lässt sich nichts wahrnehmen. Giesst man nach 24 Stunden die Flüssigkeit ab, wäscht den schwarzen Klumpen und trocknet ihn

äusserlich etwas ab, so findet man beim Zerbrechen unter der dünnen Schichte von Schwefelsilber zwar eine geringe Menge von metallischem Silber, jedoch der bei weitem grösste Theil des ursprünglichen Salzes findet sich unverseht vor.

Aehnliche Unterschiede finden wir, wenn wir Krystalle von Kupfersulfat und Silbernitrat mit concentrirter Kalilauge übergiessen; im ersteren Falle erhält man ein lockeres Gemenge von schwarzem Oxyd und Hydrat, nebst einer blauen Lösung von Kupferoxyd in Kali, während in letzterem unter der dünnen Schichte von Silberoxyd das ursprüngliche Salz vollständig erhalten ist.

Was nun die Molekularstructuren oben erwähnter Schwefelmetallkrusten betrifft, so zeigt sich, dass diejenige des Schwefelkupfers viel mehr mit „Molekularlücken“, versehen sein muss, wie die des Schwefelsilbers, da jedes Molekül Kupfersulfat von Krystallwasser umgeben ist, während Silbernitrat ohne Krystallwasser krystallisirt. Wenn ein Krystall von Kupfervitriol in eine Lösung von einfach Schwefelkalium kommt, so muss sich überall da Schwefelkupfer anlagern, wo vorher die Gruppe SO_4Cu vorhanden war, während das im festen Zustande vorhandene Krystallwasser flüssig wird und daher eine Lücke zwischen den Molekülen des gebildeten Schwefelmetalls lässt; in der nächst niedrigen Schichte wird das Schwefelkalium bloss dann denselben Effect hervorbringen können, wenn der Zutritt desselben ungehindert erfolgen kann, d. h. wenn die erwähnten Molekularlücken gross genug sind, um den Eintritt eines ganzen Moleküls Schwefelkalium zu gestatten. Ist die Molekularlücke kleiner als das Molekularvolumen von Schwefelkalium, und sind die sonstigen chemischen Bedingungen erfüllt, so erfolgt eine chemosmotische Zersetzung („elektrocapillare“ Erscheinung). Das Kalium tritt an die SO_4 -Gruppe, das Kupfer metallisch abscheidend, während der mit dem Kalium vorher verbunden gewesene Schwefel ausserhalb der endosmotischen Schichte bleibt und mit dem Ueberschuss von einfach Schwefelkalium, Kaliumbisulfid bildet. Aus den oben entwickelten

Gründen sehen wir beim Kupfervitriol einen rasch sich beendenden Process, während beim Silbernitrat die Umsetzung höchst langsam stattfindet und nach einer gewissen Zeit ganz stehen zu bleiben scheint; die Molekularlücken fehlen oder sind höchst unbedeutend und ihre räumliche Ausdehnung wird dann durch die Differenz der Molekularvolumina des Silbernitrats und Silbersulfids bestimmt und jedenfalls durch die darunter befindliche Schichte noch verkleinert.

Bei der Anwendung von Kalilauge statt Schwefelkalium sehen wir keine analoge Abscheidung von Metall, offenbar weil keine dem Kaliumbisulfid analoge Verbindung unter den gegebenen Umständen sich bilden kann. Hier bemerken wir am Kupfervitriolkrystall zuerst eine Bildung von Kupferoxydhydrat und eine totale Verschiebung der Moleküle aus ihrer ursprünglichen Lage und deshalb ein völliges Durchdringen beider chemischen Media, eine normale Umsetzung; beim Silbernitratkrystall hingegen findet keine intermediäre Bildung von Oxydhydrat statt und unter der fest anliegenden Schichte von Oxyd hält sich das ursprüngliche Salz unverändert.

Die Molekularlücken sind für die osmotischen Schichten in physikalischem Sinne gewisser Maassen die Poren eines Filters, in chemischer und physiologischer Beziehung spielen sie zweifellos eine davon sehr verschiedene und wahrscheinlich auch wichtige Rolle. Es sei mir erlaubt, hier einige Andeutungen von neuen Erklärungen gewisser Vorgänge zu geben, wobei ich jedoch ausdrücklich bemerke, dass unwiderlegliche Beweise erst noch beigebracht werden müssen.

Die uns noch so dunkeln, höchst eigenthümlichen Prozesse, welche in vegetabilischen und animalischen Zellen vor sich gehen, sind immer von osmotischen Erscheinungen begleitet, indem der Zelleninhalt durch die Zellenwandung von einer äussern chemisch verschiedenen Substanz getrennt ist. Beim Hinblick auf solche osmotische Prozesse finden wir sehr häufig eine Abscheidung von Verbindungen, die vorher als solche nicht vorhanden waren. Wie

nun im Krystall jedes Molekül eine relativ unverrückbare Stellung einnimmt, so wird für die Moleküle der Zellmembransubstanz ebenfalls ein spezifisches Arrangement existiren, wobei zwischen den einzelnen Molekülen immer Zwischenräume übrig bleiben. Wären solche Molekularlücken nicht da, so wäre Osmose überhaupt eine Unmöglichkeit. Es ist möglich und sogar wahrscheinlich, dass diese Molekularlücken für manche verschiedene Zellenspecies von spezifischer Grösse und Form sind.

Wir können uns nun den Fall vorstellen, dass eine Zelle an ihrer Aussenschichte Molekularlücken besitzt, die kleiner sind als das Molekularvolum des ausserhalb befindlichen Körpers, — ferner, dass eine starke osmotische Tendenz, ein Streben nach dem Sichinsgleichgewichtsetzen vorhanden ist, — ferner, dass der ausserhalb der Zelle befindliche Körper vermöge seiner eigenthümlichen chemischen Constitution leicht in mehrere Verbindungen zerfallen kann; die Folge wird sein, dass das Molekül des Körpers bei dem Streben die Molekularlücken zu passiren, eine Verschiebung und Spaltung in mehrere einfachere Complexe erfährt¹⁾ und zwar können je nach verschiedener Grösse und Form der Lücken, d. h. je nach der Verschiedenheit der Zellenspecies — verschiedene Spaltungen eintreten, vorausgesetzt, dass dies die chemische Natur des Körpers zulässt. Hefe — Alkoholgährung; Milchsäureferment — Milchsäuregährung.

Betrachten wir die Thätigkeit des vegetabilischen Zellgewebes in den Blättern, so können wir uns dem Gedanken kaum verschliessen, dass wir in der Reduction von Kohlensäure und Wasser unter Einfluss des Sonnenlichts, ebenfalls einen chemosmotischen Process vor uns haben; und wer weiss, ob nicht Mineralstoffe von besonderer Structur beim Uranfang der vegetabilischen Welt diese osmotische Schichte repräsentirt haben?

¹⁾ Aehnlich wie das an (NO₂)-Molekülen relativ reiche Nitroglycerin durch Schlag schon in einfachere Verbindungen zerfällt, so hier das an (OH)-Molekülen reiche Zuckermolekül durch eine Dehnung und Pressung.

Betrachten wir in der Thierphysiologie die eigenthümliche Thätigkeit des Periosts, das in irgend einen Theil eines thierischen Organismus verpflanzt, sofort anfängt einen Knochen zu bilden, d. h. die zum Knochenbau nöthige Substanz aus dem Blute quasi abzufiltriren, so können wir uns hier wieder leicht mit dem Gedanken befreunden, einen chemosmotischen Process vor uns zu haben.

Weitere Untersuchungen werden darüber zu entscheiden haben, in welchen physiologischen und pathologischen Processen die Chemosmose ihre Wirksamkeit entfaltet.

City College, New-York, Juni 1871.

Zur Theorie der Körperfarben;

von

W. Stein.

Zur Aufstellung einer umfassenden Theorie der Körperfarben fehlen zwar zur Zeit noch die wichtigsten Unterlagen; eine theoretische Erklärung der wenigen von mir constatirten Thatsachen auf diesem Gebiete glaube ich dessenungeachtet versuchen zu dürfen. Ich gehe dabei von der mehr und mehr Boden gewinnenden Ansicht aus, dass das Licht, ähnlich der Wärme, nur eine besondere Art der Atombewegung ist. Wärme und Licht können nun, wie die Erfahrung lehrt, unter Umständen in einander übergehen, welche es wahrscheinlich machen, dass ihre Verschiedenheit in der grössern oder geringern Schnelligkeit und Regelmässigkeit der Bewegung beruht. Führt man z. B. einem festen Körper eine viel grössere Menge von Wärme zu, als zur Ausdehnung in Form von Kraft verbraucht wird, so dient der Ueberschuss dazu, die Atome

in immer schnellere Bewegung zu versetzen, bis die sogenannte Weissgluth eingetreten ist, was unzweifelhaft in dem auf einander folgenden Auftreten von verschiedenfarbigem Lichte sich erkennen lässt. Dieser Uebergang von Wärme in Licht ist höchst wahrscheinlich die hauptsächlichste Ursache des Wärmeverlustes, der durch die sogenannte strahlende Wärme stattfindet. Es erscheint wenigstens a priori als nothwendig, dass die in Licht übergehende Wärme als solche ebenso verschwindet, wie diejenige, welche eine Umwandlung in Kraft erleidet. Wie in dem angeführten Beispiele Wärme in Licht, so geht umgekehrt Licht in Wärme über, wenn ein weissglühender Körper langsam erkaltet, indem die schnelleren Schwingungen des weissen Lichtes in die langsameren des gelben und rothen Lichtes übergehen, bis zuletzt auch dieses verschwindet.

Die Ansicht, von der ich ausgegangen bin, nöthigt zu der ganz naturgemässen Annahme, dass die Atmosphären der Sonne und der Planeten im Zusammenhange stehen. Die von der selbstleuchtenden Sonne ausgehenden Schwingungen theilen sich den leicht beweglichen Atomen der Planetenatmosphären mit und treffen schliesslich auf Körper, deren Atome schwerer beweglich sind. Von diesen werden sie in der Hauptsache entweder unverändert oder mit verändertem Tempo zurückgeworfen (undurchsichtige weisse oder farbige Körper), oder sie werden aufgenommen und mit gleicher oder modificirter Bewegung fortgepflanzt (durchsichtige farblose oder farbige Körper). Einfacher dürfte man vielleicht sagen, die Atome der von den genannten Schwingungen erregten Körper gerathen entweder in stehende oder fortschreitende Wellenbewegung.

Dass die Atome der Luft und gasförmiger Körper überhaupt vorzugsweise geeignet sein müssen, in Lichtschwingungen versetzt zu werden, lässt sich aus der Natur der Gase folgern. Damit scheint jedoch nicht im Einklang zu stehen, dass ihnen die Fähigkeit, leuchtend zu werden, abgeht. Indessen ist der Widerspruch nur ein scheinbarer.

Wenn es nämlich keines Beweises bedarf, dass die Lichtschwingungen eines einzelnen Atomes für uns unmerkbar sind, da wir sonst die Atome sehen würden, so folgt von selbst, dass zur Hervorbringung einer Lichtwirkung die vereinigten Schwingungen von Atomenaggregaten erforderlich sind, welche auf einem Raume zusammenwirken, der in einem bestimmten Verhältnisse zur lichtempfindlichen Oberfläche unseres Sehorganes steht. Nur solche Aggregate sind mit blossem Auge sichtbar und mögen der Kürze wegen optische Moleküle heissen. Ist nun der Abstand der einzelnen Atome eines Körpers von einander so gross, dass die erforderliche Anzahl derselben auf jenem Raume nicht zur Wirkung kommen kann, so ist der Körper nicht fähig, optische Moleküle zu bilden, er ist überhaupt nicht sichtbar. Diess ist der Fall mit der Luft und den incoërcibeln Gasen überhaupt.

Die optischen Moleküle bilden die kleinsten Grössen, welche bei Beurtheilung der Körperfarben in Betracht kommen können und man hat deren elementare und zusammengesetzte (gemischte) zu unterscheiden. Hervorzuheben ist hierbei zugleich, dass die Molekularfarbe häufig verschieden ist von der Körperfarbe, doch soll darauf jetzt noch nicht näher eingegangen werden. Die gemischten Moleküle sind entweder atomistisch (chemisch verbunden) oder molekular gemischt. Nur mit den letzteren, welche der Forschung am zugänglichsten sind, habe ich mich bis jetzt beschäftigt. Dieselben sind entweder Gemische von farbigen mit andersfarbigen, oder von farbigen mit weissen Molekülen. Die Veränderungen, welche durch Mischung zweier einfacher Farben, oder einer einfachen, oder zweitheiligen Farbe mit Weiss entstehen, sind so leicht vorauszusehen und zu verstehen, dass es überflüssig sein würde, sich hier damit zu beschäftigen. Dagegen bieten die Mischungen dreitheiliger Farben mit Weiss ein um so grösseres Interesse dar, als die dabei vorgehenden Veränderungen bis jetzt unerklärlich waren.

Zu den dreitheiligen Farben gehören Braun und Schwarz, denn sie enthalten, wie das Weiss, die farbigen Elemente

Blau, Gelb und Roth, nur in verschiedener quantitativer Mischung. Streng genommen muss hiernach auch das Weiss als dreitheilige Farbe aufgefasst werden und zwar ist es die neutrale Mischung der genannten Elementarfarben, während im Braun das Roth oder Gelb, im Schwarz das Blau vorherrscht. Man ist zwar gewöhnt, das Schwarz nur als Mangel an Licht anzusehen und für das Interferenzschwarz mag dies zugegeben werden, für das Schwarz als Körperfarbe aber ist es nicht der Fall. Mangel an Licht ist dieses nur insofern, als ihm Etwas zur Ergänzung des weissen Lichtes fehlt, d. h. in demselben Sinne, wie jedes farbige Licht. Wie man mit Hilfe der Farbenscheibe Weiss durch innige Mischung seiner Elemente herstellen kann, so lässt sich auch das Schwarz mischen und wird thatsächlich schon längst in der Färberei durch eine Mischung seiner Elemente im richtigen Verhältnisse erzeugt. Noch direkter erhielt ich Schwarz mit Hilfe von Mineralfarben, indem ich u. a. 4,5 Grm. Ultramarinblau, 6,0 gelbes Uranoxyd und 1,0 Mennige mit Wasser oder Weingeist zu einem Brei anrührte. Jeder, dem ich diese Mischung im nassen Zustande zeigte, erkannte sie für Schwarz an; trocken jedoch hatte sie nur eine schmutzig violette Farbe. Die Erklärung dieser Erscheinung scheint darin zu liegen, dass von den Bestandtheilen der, nur körperlichen trockenen Mischung die Farbschwingungen zum Theil einzeln zum Auge gelangen. Indem sie aber auf die Atome des Wassers oder Weingeistes übertragen werden, vereinigen sich die verschiedenen Bewegungen zu einer einzigen mittleren, die nun allein auf das Auge wirkt. Das Wasser vermittelt die molekulare Mischung.

Wie nun im Thonerdeultramarin das schwarze Schwefelaluminium mit dem weissen Silikate, oder im Kobaltultramarin das schwarze Kobaltoxyd mit der weissen Thonerde eine blaue Farbe liefert, so ging auch das obige Gemisch in Blau über, wenn ich einen weissen Körper, nämlich kohlelsauren Baryt oder Schwerspath mit Wasser dazu mischte. Durch molekulare Mischung von Schwarz mit

Weiss wird also, wie hieraus ersichtlich ist, ersterem Gelb und Roth entzogen und dies erklärt sich, wie ich glaube, am einfachsten auf folgende Weise: Schwarz und Weiss stellen zwei verschiedene Arten der Bewegung dar, welche in dem Gemische mit einander in Wechselwirkung treten und von denen thatsächlich die dem Weiss entsprechende vorherrscht. Unterliegen diese Bewegungen, wie nicht zu bezweifeln ist, denselben Gesetzen, wie alle andern, so müssen sie sich zu einer Resultante vereinigen, welche nach der Seite der vorherrschenden Bewegung fällt. In Folge dessen treten die vorhandenen ohromatischen Aequivalente (d. h. die zu Weiss sich ergänzenden relativen Mengen von Blau, Gelb und Roth) zu Weiss zusammen, neben welchem nun nur das überschüssige Blau übrig bleibt.

Während also bei Mischung von Weiss mit einer einfachen oder zweitheiligen Farbe in jedem Falle, mit einer dreitheiligen bei nur körperlicher Mischung, nur eine Verdünnung, eine Erhöhung des Tones eintritt, findet im letzteren Falle bei molekularer Mischung zugleich eine Zerlegung der Farbe statt, indem die äquivalenten Mengen von Blau, Gelb und Roth sich zu Weiss ergänzen oder ausgelöscht werden. Daraus folgt, dass Braun unter diesen Umständen, je nach seiner Varianz, Roth, Orange oder Gelb liefern müssen. Es ist ferner klar, dass Mischfarben entstehen, wenn an Stelle des reinen Weiss ein Gemisch von Weiss mit Gelb oder Roth genommen wird. Auf diese Weise erklärt sich die Entstehung von Grün durch molekulare Mischung von schwarzem Kobaltoxyd mit Zinkoxyd, welches im ge-
glühten Zustande eine aus Weiss und Gelb gemischte Farbe besitzt.

Ueber die Schwefelbestimmung im Thonerdeultramarin;

von Demselben.

Der Schwefelgehalt des Thonerdeultramarins lässt sich, wie ich schon früher gezeigt habe, mittelst arseniger Säure in der von mir angegebenen Weise¹⁾ quantitativ bestimmen und zwar leuchtet ein, dass dies mit demselben Grade von Genauigkeit möglich sein muss, der den Arsenbestimmungen in Form von Schwefelarsen zukommt. Es genügt dieser auch für eine derartige Analyse vollständig. Wenn ich dessen ungeachtet (a. a. O. S. 41) ganz besonders den Kupfervitriol oder an dessen Stelle das Kupferchlorid empfohlen habe, so geschah dies theils aus dem Grunde, weil diese Bestimmung in neutraler Lösung ausgeführt werden kann, theils weil ich fürchtete, es möchte bei Anwendung von Kupfervitriol etwas schweflige Säure mit dem Schwefel unlöslich gemacht werden, was durch Anwendung von Kupferchlorid verhindert werden könnte. Als ich jedoch mit Hülfe dieses Reagens die Bestimmung auszuführen versuchte, erhielt ich keine übereinstimmenden Resultate und fand den Grund davon darin, dass auch das Schwefelkupfer selbst vom Kupferchlorid in schwefelsaures Kupferoxyd verwandelt wird. Das Kupferchlorid eignet sich daher in der That nicht zu dem angegebenen Zwecke. Dagegen habe ich mich überzeugt, dass der Kupfervitriol unbedenklich benutzt werden kann, es müsste denn der Ultramarin einen ungewöhnlich hohen Gehalt an schwefliger Säure besitzen. Ein Ultramarin z. B., welcher mit arsenigsaurem Natron zersetzt wurde, lieferte 9,8 p.C. Schwefel, mit Kupfervitriol zersetzt 10,0 p.C.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 3, 40.

Ueber das Calciumspectrum;

von

R. Blochmann.

Veranlasst durch Herrn Professor Fleck untersuchte ich in dem Laboratorium der königl. chemischen Centralstelle für öffentliche Gesundheitspflege in Dresden mit dem daselbst aufgestellten Spectralapparate einige Kalkniederschläge.

Die Niederschläge waren durch elfmalige fractionirte Abscheidung mittelst oxalsauren Ammoniaks aus einer Lösung von reinem Chlorcalcium, aus welcher vorher durch längere Berührung mit Gypswasser die letzten Antheile von Baryt und Strontium möglichst entfernt waren, von Herrn Professor Fleck selbst dargestellt und mir zur Untersuchung freundlichst überlassen worden. Jeder der elf Niederschläge wurde vor dem Filtriren 24 Stunden lang bei 60° C. digerirt. Der durch Glühen erhaltene kohlen saure Kalk war durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure in Chlorcalcium verwandelt worden. Der verarbeitete Kalkstein rührte aus dem Maxener Kalkbecken her.

Ich erzeugte nun die Spectra der so erhaltenen elf Proben Chlorcalcium der Reihe nach in der Flamme eines Bunsen'schen Brenners unter Anwendung des in diesem Journal [2] 3, 352 beschriebenen Reflectors und zwar so, dass ich jede einzelne Probe bei drei verschiedenen Flammenhöhen verdampfte. Hierbei zeigten sich im Allgemeinen folgende Erscheinungen:

Brachte ich etwas Chlorcalcium irgend einer Probe an einem spiralförmig gebogenen Platindraht in die Flamme, so beobachtete ich gleichzeitig mit dem durch das Verdampfen des Wassers erzeugten Zischen das Aufblitzen eines überaus glänzenden Spectrums, welches bisweilen sofort wieder verschwand. Nach und nach, bei höherer Temperatur früher als bei niederer, erschien das Spectrum von Neuem und verschwand nach längerer oder kürzerer Zeit, erreichte aber nie den Glanz des ersten aufblitzenden

Spectrums wieder. Hatte ich das Spectrum im untersten Theil der Flamme, bei einer Minimaltemperatur erzeugt, so brachte, nachdem dasselbe zum zweiten Male vollständig verschwunden war, auch kein anderer Theil der Flamme ein weiteres Spectrum hervor, selbst wenn sich eine grössere Menge Rückstand am Platindrahte gesammelt hatte.

Diese Erscheinungen erklären sich folgender Maassen. Bei dem lebhaften Verdampfen des von dem hygroskopischen Chlorcalcium angezogenen Wassers werden kleine Kalktheilchen mit fortgerissen, welche nun in fein vertheiltem Zustande durch die ganze Flamme zerstreut einer höheren Temperatur ausgesetzt sind, als die zurückbleibende Masse des Chlorcalcium. Diese schmilzt, nachdem alles Wasser verdampft ist, während des Schmelzens aber wird kein Spectrum erzeugt. Erst das geschmolzene Chlorcalcium verdampft und erzeugt so das zweite länger andauernde Spectrum, während das erste aufblitzende Spectrum von den vom Wasserdampf mit fortgerissenen Kalktheilchen herrührt. Die grössere Vollständigkeit und den erhöhten Glanz des ersten Spectrums erklärt die Thatsache, dass die Zahl und Helligkeit der Spectrallinien eines Körpers mit der Temperatur der sie erzeugenden glühenden Dämpfe zunimmt. Das flüssige Chlorcalcium wird wieder fest, indem es vermuthlich in eine allotropic Modification ¹⁾ übergeht. Diese allotropic Modification ist aber viel weniger dampffähig als das flüssige Chlorcalcium, daher das Aufhören des Spectrums trotz des Rückstandes am Platindraht.

Bei dem Vergleich der Spectra verschiedener Portionen schien mir bisweilen der Glanz des hellen, orangerothen Streifens hinter den Schein der ihn umgebenden carminrothen und orangenen Linie besonders gegen Ende der Erscheinung hin etwas zurückzutreten, bisweilen fiel mir die grössere Unbeständigkeit in der Farbe desselben Streifens auf. Dieser Streifen flackerte beständig in den

¹⁾ Basisches Chlorcalcium?

verschiedensten Nüancen von Roth, ja er schien sogar bisweilen in Violett überzugehen. Aber alle diese Erscheinungen zeigten keine solche Constanz, die es gestattet hätte, mit Sicherheit charakteristische Unterschiede der Spectra verschiedener Portionen nachzuweisen. Vielmehr glaube ich, dass alle die kleinen Verschiedenheiten, trotz meiner Bemühung, bei jeder Beobachtung die entsprechende Flammenhöhe genau einzuhalten, ihre Ursache in dem Unterschiede der Temperaturen hatten, zumal es sich heraus stellte, dass je grössere Mengen auf einmal verdampft wurden und je mehr Rückstand auf dem Platindraht sich sammelte, desto weniger übereinstimmend sich die Spectra sogar ein und derselben Probe gestalteten.

Dies veranlasste mich, die Spectra in der Wasserstoffflamme zu erzeugen. Es zeigte sich hier dasselbe Aufblitzen, Verschwinden und Wiedererscheinen des Spectrums. Die Dauer des Verschwundenseins war aber viel kürzer und der Glanz der Spectren bedeutend intensiver. Während bei dem in der Flamme des Bunsen'schen Brenners erzeugten Spectrum die blaue Linie z. B. selten und undeutlich zu sehen war, trat sie hier stets klar und deutlich hervor. Bei den neun ersten Nummern zeigte sich das zweite länger andauernde Spectrum durchaus constant und vollkommen übereinstimmend. Der glänzend rothe, flackernde Streifen hatte sich von 5,7 bis 6,1 erweitert und zeigte gleichzeitig deutlich drei verschiedene Nüancen in Roth, nämlich von links nach rechts gehend, blutroth, feuerroth, orangeroth, woraus zu schliessen ist, dass die Erscheinung des rothen Streifens durch drei verschieden rothe Linien, welche sich theilweis zu decken scheinen, hervorgebracht wird. Hieraus erklärt sich das früher beobachtete Flackern, das Uebergehen aus Roth in Violett, während die Beobachtung des Zurücktretens des Glanzes dieses Streifens eine optische Täuschung gewesen sein dürfte, die sich aus dem längeren Betrachten einer glänzenden Linie zwischen zwei mattern erklären würde.

Das vollständige, constante Spectrum bestand aus

einem carminrothen Streifen	von 5,3 bis 5,5	breit
drei rothen Streifen	„ 5,7 — 6,1	„
einem orangenen Streifen	„ 6,25 — 6,45	„
einer orangegelben Linie	von 6,60 an	
der Natriumlinie	von 6,65 — 6,75	„
einer gelbgrünen Linie	„ 6,9 — 7,0	„
einer grünen Linie	„ 7,15 — 7,25	„
einem grünen Streifen	„ 7,6 — 7,9	„
einem grünen Schein	„ 7,2 — 8,6	„
einer violetten Linie	„ 15,0 — 15,1	„

Die gelbe Linie von 6,60 an wurde theilweis von der Natriumlinie, deren Glanz gegen Ende hin bedeutend zurücktrat, gedeckt. Ausser diesen Linien zeigten nur die 10. und 11. Nummer drei carminrothe Linien bei 4,7, 4,9, 5,1, eine blaue Linie bei 12,2 u. s. w. Das Control-spectrum zeigte vollste Uebereinstimmung dieser Linien mit entsprechenden Linien des Strontiumspectrum, wodurch bestätigt wird, dass durch Berührung mit Gypswasser nicht alles Strontium entfernt wird.

Die interessanteste Erscheinung zeigte sich aber während dem Aufblitzen des ersten Spectrums. Unmittelbar vor dem Verschwinden des aufblitzenden Spectrums traten in demselben momentan zwischen 8 und 15 eine grössere Anzahl blauer und grüner Linien auf. Ich beobachtete solche

grüne Linien ungefähr bei	9,6
	10,0
	10,3
blaue Linien	„ „ 12,5
	13,2
	13,8

Die grünen Linien waren schmaler als die blauen und von diesen die beiden letzteren am intensivsten. Die Zahl sämmtlicher grünen und blauen Linien übersteigt das Doppelte der angeführten, konnte aber wegen der überaus kurzen Zeit ihres Auftretens nicht genau festgestellt werden.

286 Girard u. Vogt: Bildung secundärer Monoamine

Es gelang mir noch nicht, diese Linien bei allen Portionen zum Vorschein zu bringen; am deutlichsten zeigten sie sich bei Nr. 5 und 1. Da nun nicht anzunehmen ist, dass die nur momentan auftretenden Linien einen mit dem Wasserstoffgas fortgeführten Körper zur Ursache haben, so bleiben nur zwei Möglichkeiten, dieselben zu erklären, übrig. Entweder sind es dem Calciumspectrum eigenthümliche erst bei sehr hohen Temperaturen auftretende Linien oder sie verdanken einem andern, noch nicht gekannten Grundstoff, der nicht so leicht dampffähig ist als das Chlorcalcium, ihre Existenz.

Bildung secundärer Monoamine durch die Einwirkung der Basen von der Formel $C_n H_{(2n-7)} H_2 N$ auf chlorwasserstoffsäures Naphtylamin;

von

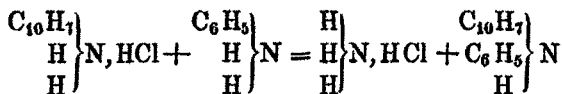
Ch. Girard und G. Vogt.

(Aus den Comptes rendus, 1871, 73, 627.)

Der eine von uns hat vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit Herrn G. de Laire eine Methode zur Darstellung von Diphenylamin, Phenyltoluylamin, Ditoluylamin etc. beschrieben. Wir haben seitdem diese Methode auch zur Darstellung secundärer und selbst tertiärer Monoamine der homologen Reihen angewandt und haben dabei unser Studium vorzüglich auf die Wirkung der Basen aus der Phenylreihe, auf das Naphtylamin gerichtet.

Einwirkung des Anilins auf salzsaures Naphtylamin. — Erhitzt man in zugeschmolzener Röhre salzsaures Naphtylamin mit Anilin 36 Stunden lang auf 280° , so vollzieht sich die in folgender Gleichung dargestellte Reaction und es entsteht Phenylnaphtylamin:

durch die Einwirkung der Basen von der etc. 287



Beim Oeffnen der Röhren entweicht eine gewisse Menge Ammoniak, obgleich der grösste Theil als krystallisirter Salmiak vorhanden ist.¹⁾

Das erhaltene Product ist ein Gemenge von Phenyl-naphtylamin, salzsaurem Phenylnaphtylamin und den Körpern, welche man auf einander hat einwirken lassen.

Um das Phenylnaphtylamin zu isoliren, haben wir die Masse mit concentrirter Salzsäure, dann mit heissem Wasser behandelt. Das Wasser zersetzt den grössten Theil des salzsauren Phenylnaphtylamins und löst die salzsauren Verbindungen der übrigen Basen auf.

Das Phenylnaphtylamin stellt ein Oel dar, welches beim Erkalten sofort erstarrt. Man trennt es durch Filtration von der Flüssigkeit und schmilzt es noch einmal unter einer alkalischen Lösung um, so dass die letzten Spuren der salzsauren Verbindung zersetzt werden. Man filtrirt von Neuem, trocknet auf Löschpapier und presst heftig, um die öligen Substanzen zu entfernen, welche dem Phenylnaphtylamin noch anhaften können. Dann krystallisirt man es aus Alkohol um.

Das so gereinigte Naphtylphenylamin stellt kleine warzenförmige Krystallgruppen dar, schmilzt bei 60°. Es löst sich in Alkohol, Benzol und Aether. Die Lösungen sind dichroïtisch. Es siedet, ohne sich zu zersetzen, bei etwa 315° unter einem Drucke von 528 Mm. Quecksilber. Seine Zusammensetzung wurde durch eine Analyse festgestellt, dieselbe ergab:

C	87,14	statt	87,67
H	6,23	„	5,93.

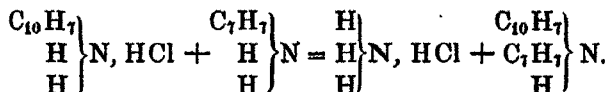
¹⁾ Wir haben beobachtet, dass, so oft man Anilin, selbst als rein bezeichnetes, anwendet, sich beim Oeffnen der Röhren ein schwefeliger Geruch bemerklich macht. Dieser Geruch kommt von den Sulfüren, welche das bei der Anilinfabrikation zur Reduction des Nitrobenzols verwandte Metall enthält.

288 Girard u. Vogt: Bildung secund. Monoamine etc.

Schwefelsäure löst das Phenylnaphtylamin auf, ohne sich zu färben; aber wenn man eine Spur Salpetersäure zusetzt, so nimmt die Masse eine grüne Färbung an, welche nach und nach in blau übergeht.

Die salzsaure Verbindung haben wir dargestellt, indem wir einen Salzsäurestrom durch eine Lösung der Base in Benzol streichen liessen. Sie setzt sich in krystallisirtem Zustande ab. Sie ist weiss, löslich in absolutem Alkohol, zersetzt sich in gewöhnlichem Alkohol theilweise; Wasser zersetzt sie vollständig; kocht man sie mit Benzol so verliert sie einen grossen Theil ihrer Salzsäure.

Einwirkung des Toluidins auf salzsaures Naphtylamin. — Die Base wird wie die vorhergehende erhalten, wenn man salzsaures Naphtylamin mit Toluidin 36 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre auf 280° erhitzt:



Die Art der Bildung und Reinigung ist ganz dieselbe wie beim Phenylnaphtylamin.

In reinem Zustande ist diese Base weiss und färbt sich schwach röthlich; sie krystallisirt in schönen Formen, löst sich in Alkohol, Aether und Benzol.

Das Kressylnaphtylamin schmilzt bei 79° und siedet bei 290° unter einem Drucke von 528 Mm. Quecksilber.

Die Analyse führt fast zu denselben Zahlen wie bei der vorhergehenden Base, indem sich der Procentgehalt an Kohlenstoff bis zu 85,7 vermindert; wenn schon die Zahl der aus der Phenylgruppe stammenden Kohlenstoffatome sich unbestimmt vergrössert, so dass alle homologen Basen zwischen 87,67 und 85,7 einbegriffen sind, wenn der Kohlenstoff zwischen 6 und ∞ schwankt.

Die schwefelsaure Lösung der Base färbt sich mahagonibraun, wenn man sie mit einer Spur Salpetersäure versetzt.

Ditte: Darstellung und Eigenschaften eines etc. 289

Die salzsaure Verbindung erhält man wie die des Phenylnaphtylamins, sie ist ebenso unbeständig, aber sie krystallisirt in viel grösseren Krystallen.

Einwirkung des Methylanilins auf salzsaures Anilin. — Wir haben diesen Körper, der ein tertiäres Monoamin ist, wie die vorhergehenden, durch 36stündiges Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Methylanilin in zugeschmolzenem Rohre auf 280° dargestellt.

Die Art der Bildung und Reinigung ist den vorigen analog.

Das Methyldiphenylamin ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, es siedet bei 270° unter einem Drucke von 528 Mm. Quecksilber.

Mit Anderthalbfach-Chlorkohlenstoff erhitzt liefert es einen prächtigen blau-violetten Farbstoff.

Diese Arbeit, welche wir in den isologen und homologen Reihen fortsetzen werden, ist im Laboratorium des Herrn Wurtz ausgeführt worden.

Darstellung und Eigenschaften eines Selensulfürs;

von

A. Ditte.

(Aus den Comptes rendus, 1871, 73, 625.)

Selen und Schwefel können sich nach Berzelius in allen Verhältnissen vereinigen; der schwedische Chemiker hebt jedoch zwei Verbindungen besonders hervor, nämlich SeS_2 , welches man durch Zusammenschmelzen von 2 Atomen Schwefel mit 1 Atom Selen, oder durch Fällen von seleniger Säure mit Schwefelwasserstoff erhält und SeS_3 , welches man durch Zusammenschmelzen von 3 Atomen Schwefel mit 1 Atom Selen darstellt; beide Verbindungen sind übrigens geschmolzene amorphe Massen.

In einer kürzlich veröffentlichten Abhandlung beschreibt Herr Rathke Krystalle von wechselnder Zusammensetzung, welche er durch fractionirte Krystallisation einer Auflösung der ersten Berzelius'schen Verbindung oder des durch Schwefelwasserstoff in seleniger Säure erzeugten Niederschlages in Schwefelkohlenstoff erhalten hat und die er als isomorphe Gemenge der Verbindungen Se_2S und SeS_2 nach wechselnden Verhältnissen betrachtet.

Mir ist es nun gelungen, eine wohl charakterisirte krystallisirte Verbindung des Schwefels mit dem Selen darzustellen.

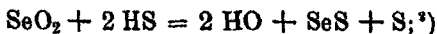
Wenn man eine concentrirte Lösung von seleniger Säure mit Schwefelwasserstoff behandelt, so erhält man gewöhnlich einen Niederschlag, der sich bald zu einer elastischen Masse vereinigt und nicht homogen erscheint; aber wenn man eine sehr verdünnte Lösung, welche auf einer Temperatur von 0° bis 5° erhalten wird, anwendet, wenn ferner der Schwefelwasserstoff erst eine mit Eis erfüllte Waschflasche durchstreicht, so scheidet sich der Niederschlag als feines citronengelbes Pulver aus und sammelt sich leicht auf dem Boden des Gefäßes, wenn der Sättigungspunkt erreicht ist und die überstehende Flüssigkeit bleibt ungefärbt. Der gut ausgewaschene und im Vacuum getrocknete Niederschlag ermöglicht die Darstellung eines Selensulfürs. Zu diesem Zwecke feuchtet man ihn mit wenig Schwefelkohlenstoff an und überlässt ihn sich selbst; die Krystallisation der Masse beginnt an der Oberfläche und vollzieht sich nach und nach; in einigen Tagen ist der ganze Niederschlag in Krystallfitterchen verwandelt, während sich der Schwefelkohlenstoff mit Schwefel gesättigt hat; man ersetzt ihn durch anderen, den man nach einigen Augenblicken abgiesst, dann wäscht man das Product mit reinem Benzol, welches den Rest des freien Schwefels wegnimmt und schliesslich mit Alkohol; man hat dann nur noch im Vacuum zu trocknen. Man kann den Niederschlag auch von vornherein mit einem Ueberschuss von Benzol in Berührung

bringen; die Krystallisation vollzieht sich dann, wie im Schwefelkohlenstoff, nur langsamer.

Die so erhaltene Verbindung stellt glänzende und durchscheinende orangegelbe kleine Blättchen dar, deren Zusammensetzung der Formel SeS entspricht, wie dies die folgenden Zahlen beweisen¹⁾:

	Berechnet	Gefunden				Mittel
		I.	II.	III.	IV.	
Schwefel	28,72	28,50	28,66	29,06	28,50	28,68
Selen	71,28	71,64	71,65	71,20	71,10	71,40
	100,00	100,14	100,81	100,26	99,60	100,08.

Da die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit weder Selen noch Pentathionsäure enthält, so kann man die Reaction durch folgende Gleichung darstellen:



der freie Schwefel löst sich dann durch Behandlung mit Benzol oder Schwefelkohlenstoff auf, während das Selensulfür krystallisirt.

Die Dichtigkeit des Selensulfürs ist bei 0° 3,056, bei 52° 3,035, sein Ausdehnungscoefficient innerhalb dieser Grenzen 0,00014176, seine specifische Wärme 0,1274. Unter dem Einfluss der Hitze schmilzt es, giebt erst Schwefeldämpfe und dann Dämpfe von Schwefel und Selen aus; es ist unlöslich in Wasser und Aether; in einem Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff dagegen löst es sich auf, lässt sich aber durch Krystallisation daraus nicht wieder gewinnen. Verdampft man nämlich eine Schwefelkohlenstoff-Lösung des durch Schwefelwasserstoff in seleniger Säure erzeugten Niederschlages oder auch des schon krystallisirten

¹⁾ Die Analyse des Selensulfürs führt man folgendermaßen aus: Ein bekanntes Gewicht der Substanz wird mit Salpetersäure zu Schwefelsäure und seleniger Säure oxydirt, der Ueberschuss der Salpetersäure verjagt und mit Wasser aufgenommen, man fügt dann Salzsäure und Bariumnitrat zu, welches nur die Schwefelsäure als Bariumsulfat fällt; man sammelt und wägt es. Das von dem Barytüberschuss befreite Filtrat wird mit einer concentrirten Lösung von schwefliger Säure versetzt und langsam bis zum Sieden erhitzt, das Selen scheidet sich dann aus, man sammelt es auf einem gewogenen Filter und wägt es.

²⁾ Alte Atomgewichte.

(D. Red.)

292 Griess: Ueber Uramidbenzoësäure-Aethyläther

Selensulfürs, so erhält man zuerst fast reinen Schwefel, dann Krystalle, deren Selengehalt immer mehr zunimmt, und schliesslich Selen, welches nur noch sehr wenig Schwefel enthält.¹⁾ Auch direct durch Auflösen kann man die Vereinigung des Selens mit dem Schwefel nicht herbeiführen. Mitscherlich hat in der That gezeigt, dass der mit Schwefel gesättigte Schwefelkohlenstoff nicht mehr Selen auflöst als der reine; die Lösung scheidet Selenkrystalle ohne eine Spur Schwefel und von der gewöhnlichen Form aus.

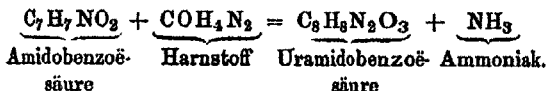
Das Selensulfür zersetzt sich bei Berührung mit absolutem Alkohol, es schwärzt sich damit ganz allmählich und zerfällt in seine Bestandtheile. In einer nächsten Mittheilung, in der ich noch andere Eigenschaften dieses Sulfürs zu beschreiben gedenke, werde ich auch auf diese Zersetzung zurück kommen.

Ueber Uramidbenzoësäure-Aethyläther und Carboxamidbenzoësäure-Aethyläther;

von

Peter Griess.

In einer frühern Notiz²⁾ habe ich angegeben, dass beim vorsichtigen Zusammenschmelzen von Harnstoff und Amidbenzoësäure, Uramidbenzoësäure entsteht, nach der Gleichung:

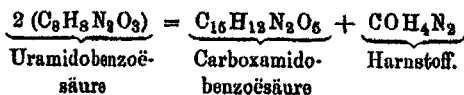


¹⁾ Hierdurch wird es auch verständlich, warum der deutsche Chemiker bei drei fractionirten Krystallisationen drei verschiedene Producte erhielt; man wird natürlich eben so viele erhalten, als man Fractionen macht.

²⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 1869, S. 47.

und Carboxamidobenzoësäure-Aethyläther. 293

Ich habe ferner gezeigt¹⁾, dass die Uramidobenzoësäure, wenn man sie eine Zeit lang einer Temperatur von beiläufig 20° aussetzt, in Carboxamidobenzoësäure übergeführt wird, und dass man diese Umwandlung in folgender Weise versinnlichen kann:



In Folge dieser leichten Umsetzung der Uramidobenzoësäure in höherer Temperatur, erhält man dieselbe bei der obigen Darstellungsweise fast stets mit Carboxamidobenzoësäure gemischt, und es ist klar, dass das Mengenverhältniss, in welchem beide Säuren bei dieser Reaction auftreten, von der Höhe der dabei eingehaltenen Temperatur und der Zeitdauer des Erhitzens abhängig sein muss.

Lässt man anstatt freier Amidobenzoësäure deren Aether auf Harnstoff einwirken, so wird, wie voraus zu sehen war, eine Mischung der Aether der beiden in Rede stehenden Säuren erhalten. Man muss das Erhitzen so lange fortsetzen, bis eine Probe der Schmelze beim Behandeln mit kalter verdünnter Salzsäure zum grössten Theile ungelöst bleibt. Ist dieses der Fall, so wird die gesammte Schmelze mit verdünnter Sodalösung digerirt, der Rückstand dann mit etwas Salzsäure gewaschen und durch Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Weingeist weiter gereinigt. Die so erhaltene weisse Krystallmasse besteht aus einer Mischung der beiden neuen Aether, welche man auf die Weise von einander trennt, dass man das Gemisch mehrmals mit heissem Wasser auskocht, wodurch der Uramidobenzoësäure-Aether ausgezogen wird, während der Aether der Carboxamidobenzoësäure fast vollständig ungelöst bleibt.

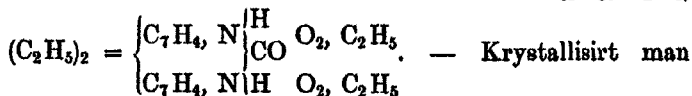
Aether der Uramidobenzoësäure, $C_8H_7N_2O_3$, C_2H_5 . — Aus kochendem Wasser, in welchem derselbe

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 2, 434.

294 Griess: Ueber Uramidbenzoësäure-Aethyläther

schwer löslich ist, scheidet er sich beim Erkalten fast vollständig wieder ab, in weissen, zarten, glänzenden, geruch- und geschmacklosen Blättchen, welche bei 176° schmelzen. Beim Verseifen mit verdünnter Kalilauge liefert er Uramidbenzoësäure und Alkohol.

Carboxamidbenzoësäure-Aether. $C_{15}H_{10}N_2O_3$,



den vorerwähnten, nach dem Auskochen der Mischung der beiden Aether mit Wasser verbleibenden Rückstand aus verdünntem heissem Alkohol um, so erhält man den Carboxamidbenzoësäure-Aethyläther in feinen weissen Nadeln, welche selbst in kochendem Wasser so gut wie ganz unlöslich sind, von heissem Alkohol und Aether aber sehr leicht aufgenommen werden. Er ist ebenfalls ohne Geruch und Geschmack. Sein Schmelzpunkt liegt bei 162°. In kleinen Quantitäten kann er, ohne dabei eine Zersetzung zu erleiden, destillirt werden. Kochende alkoholische Kalilauge spaltet ihn in Alkohol und Carboxamidbenzoësäure.

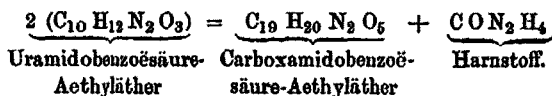
Um grössere Quantitäten des eben beschriebenen Aethers zu erhalten, kann ich übrigens das angegebene Verfahren ihrer Darstellung nicht empfehlen. Man kann aber den Aether der Uramidbenzoësäure in fast theoretischer Menge gewinnen durch Einwirkung von salzsaurem Amidbenzoësäure-Aether auf cyansaures Kalium, also nach derselben Methode, nach welcher Menschutkin die Uramidbenzoësäure¹⁾ dargestellt hat. Da sich nun aber, wie ich so gleich zeigen werde, der Uramidbenzoësäure-Aether durch längeres Erwärmen auf seine Schmelztemperatur in

¹⁾ Menschutkin hat seine Säure unter dem Namen Oxybenzuraminsäure beschrieben (Ann. Chem. Pharm. 158, 83). Ich habe schon früher die Ansicht ausgesprochen, dass diese letztere mit meiner Uramidbenzoësäure identisch sei (Zeitschr. Chem. 1868, S. 889). Neuere vergleichende Versuche, welche ich über beide Säuren angestellt habe, lassen darüber auch nicht den geringsten Zweifel bestehen.

Carboxamidobenzoësäure-Aether überführen lässt, so hat man hierin ein Mittel, auch diese letztere Verbindung ohne Schwierigkeit im grössern Maassstabe zu gewinnen. Was die praktische Ausführung der Darstellung des Uramidobenzoësäure-Aethers vermittelt der Einwirkung von cyansaurem Kalium auf salzsauren Amidobenzoësäure-Aether anbelangt, so hat man nur nöthig, die kalten wässrigen Lösungen beider Verbindungen mit einander zu vermischen, worauf sich der neue Aether sofort als eine anfangs ölige, jedoch fast augenblicklich krystallinisch erstarrende Masse abscheidet. Man trennt diese von der Mutterlauge und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Weingeist. Der so dargestellte Uramidobenzoësäure-Aether schmilzt ebenfalls bei 176° und zeigt auch in jeder andern Beziehung die vollständigste Uebereinstimmung mit dem nach der zuerst beschriebenen Methode gewonnenen Aether.

Bezüglich der Ueberführung des Uramidobenzoësäure-Aethers in Carboxamidobenzoësäure-Aether, habe ich vorher schon erwähnt, dass sich dieselbe durch längeres Erhitzen des ersteren Körpers auf seine Schmelztemperatur bewerkstelligen lasse. Noch einfacher aber ist es, den Uramidobenzoësäure-Aether ohne Weiteres der trockenen Destillation zu unterwerfen. Es entwickeln sich dabei ammoniakalische Dämpfe und eine firnissartige Masse destillirt über, welche letztere, wenn man sie aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, den Carboxamidobenzoësäure-Aether mit allen den oben angegebenen Eigenschaften liefert.

Durch folgende Gleichung kann diese Umsetzung verständlich werden:



Die beiden eben beschriebenen Aether können auch noch auf eine dritte Art gewonnen werden, nämlich aus der schon mehrfach von mir erwähnten basischen Verbindung, welche bei Einwirkung des Cyans auf eine alkoholische Lösung von Amidobenzoësäure entsteht. Diese

296 Griess: Ueber Uramidbenzoësäure-Aethyläther

Verbindung besitzt, wie ich früher gezeigt habe¹⁾, nach dem Trocknen zwischen Fliesspapier die Formel $C_{20}H_{30}N_4O_9$. Ich habe jetzt gefunden, was ich früher bereits vermuthete, dass die so getrocknete Verbindung 3 Atome Krystallwasser enthält, welches leicht im luftleeren Raum über Schwefelsäure abgegeben wird, und dass dieselbe also im wasserfreien Zustande nach der Formel $C_{20}H_{24}N_4O_6$ zusammengesetzt ist. Uebrigens halte ich es nunmehr für geeigneter, das Atomgewicht dieser Verbindung nur halb so gross, also $C_{10}H_{12}N_2O_3$, anzunehmen, wonach dieselbe also mit dem Uramidbenzoësäure-Aether isomer sein würde. Dass übrigens diese beiden Körper ausserdem nichts gemein haben, ist aus ihren ganz verschiedenen Eigenschaften hinlänglich ersichtlich. Man kann aber die basische Verbindung leicht in den ihr isomeren Uramidbenzoësäure-Aether überführen und zwar einfach dadurch, dass man dieselbe zum vorsichtigen Schmelzen erhitzt und darauf sofort erkalten lässt. Man erhält so eine gelbliche hornartige Masse, welche zum grössten Theile aus Uramidbenzoësäure-Aethyläther besteht, daneben aber auch etwas freie Uramidbenzoësäure und Spuren einer harzigen Substanz enthält. Kocht man die hornartige Masse wiederholt mit sodahaltigem Wasser aus, so bleibt die harzige Substanz ungelöst, wogegen die beiden ersten Verbindungen aufgenommen werden, von denen sich der Uramidbenzoësäure-Aether beim Erkalten der filtrirten wässrigen Lösungen krystallinisch abscheidet. Nachdem derselbe durch Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol, unter Mitwirkung von Thierkohle, vollständig gereinigt ist, zeigt er alle die oben angegebenen Eigenschaften, so namentlich auch den Schmelzpunkt von 176° . Uebrigens wurde die Zusammensetzung des so dargestellten Uramidbenzoësäure-Aethers auch noch durch die Elementaranalyse ermittelt.

Ich habe erwähnt, dass man bei Ueberführung der basischen Verbindung in den ihr isomeren Aether nicht

¹⁾ Zeitschr. Chem. 1868.

über die Schmelztemperatur der ersteren erhitzen darf und dass man, sobald das Schmelzen eingetreten, sofort erkalten lassen muss. Der Grund dieser Vorsichtsmaassregel ist natürlich ersichtlich. Lässt man nämlich das Schmelzen zu lange andauern, oder nimmt man dasselbe bei einer zu hohen Temperatur vor, so wird der anfänglich gebildete Uramidobenzoësäure-Aether allmählich vollständig in Carboxamidobenzoësäure-Aether übergeführt. Auf diese Weise habe ich in der That zuerst diesen Aether dargestellt. Um denselben zu reinigen, wird die erhaltene Schmelze zunächst mehrmals mit sodahaltigem Wasser ausgekocht, der unlöslich bleibende Rückstand darauf mit sehr kleinen Mengen kaltem verdünntem Alkohol einige Mal gewaschen und dann aus kochendem verdünntem Weingeist umkrystallisirt. Natürlich zeigte auch der auf diese Weise erhaltene Carboxamidobenzoësäure-Aether, einschliesslich des ebenfalls bei 162° gefundenen Schmelzpunktes, alle die oben dafür angegebenen Eigenschaften. Ausserdem wurde dessen Zusammensetzung auch noch durch die Analyse bewahrheitet.

Die im Obigen angeführten Thatsachen habe ich zwei grösseren Abhandlungen entnommen, welche ich in Kürze vollständig zu veröffentlichen gedenke. Der Grund, welcher mich zu dieser verfrühten Mittheilung bestimmte, ist eine Notiz von Cahours und Gal¹⁾, nach welcher diese Chemiker mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigt sind. Da ich nun aber die mitgetheilten Resultate grösstentheils schon vor Jahren erhalten habe, so wollte ich mir gerne mein Anrecht auf dieselben gesichert wissen.

Burton on Trent, 1. Octbr. 1871.

¹⁾ Compt. rend. 71, 462. Im Auszuge: Zeitschr. Chem. 7, 282.

Ueber die Chloride und Oxychloride des
Siliciums;

von

L. Troost und P. Hautefeuille.

(Aus Compt. rend. 73, 563.)

In der letzten Arbeit, die wir der Akademie vorlegten, haben wir alle die Versuche beschrieben, welche es uns ermöglicht haben, die sichtliche Verflüchtigung des Siliciums bei Gegenwart seines Fluorids oder seines Chlorids zu zeigen. Um darzuthun, dass die Verflüchtigung des Siliciums dadurch hervorgebracht wird, dass sich bei einer der dunklen Rothgluth naheliegenden Temperatur Verbindungen wieder zersetzen, die sich bei einer viel höheren Temperatur gebildet haben, mussten wir die Bedingungen des Experimentes häufig verändern. Wir mussten die Erscheinungen aufmerksam studiren, welche sich bei diesen verschiedenen Operationen zeigen, alle ihre Producte analysiren und die Resultate vergleichen, um uns Rechenschaft davon geben zu können, was ihnen allen gemeinsam ist und was jede von ihnen Besonderes und Zufälliges darbietet. Die Schwierigkeiten dieses Studiums erklären es, warum wir mehr als ein Jahr gewartet haben, bis wir diese Resultate veröffentlichen, die allen Besuchern des Laboratoriums in der Ecole Normale bekannt sind, und bis wir insbesondere die Eigenschaften des Anderthalbfach-Chlor-siliciums beschreiben, dessen charakteristische Reactionen wir schon im Juli vorigen Jahres Herrn Dumas zeigten.¹⁾

¹⁾ Nachdem diese Mittheilung geschrieben war, erhielten wir Kenntniss von der Abhandlung, welche Friedel am letzten Montag eingereicht hat und in welcher er mittheilt, dass er durch Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Anderthalbfach-Jodsilicium ein Gemenge des gewöhnlichen Siliciumchlorids und eines Chlorürs erhalten hat. Nach seiner Darstellungsweise vermuthet er, dass diese Chlorverbindung die Zusammensetzung besitzt, welche Herr H. Sainte-Claire Deville in seiner mündlichen Mittheilung vom 14. August schon für die unsrige

I. Darstellung der Siliciumchlorüre. — Als wir Siliciumchloriddampf über geschmolzenes Silicium streichen liessen, welches sich in einer Röhre befand, deren Temperatur etwas unter dem Erweichungspunkte des Porcellans erhalten wurde, erhielten wir Silicium, welches sich auf den Wänden ablagert, und eine Flüssigkeit, die ausser dem Chlorid eine kleine Menge von Chlorüren enthält. Zu diesem Zwecke muss der Gasstrom sehr heftig und in Folge davon die Abkühlung der Dämpfe eine sehr plötzliche sein. Bei langsamem Gasstrom erhielten wir keine merklichen Mengen der Chlorüre, da diese Körper bei dunkler Rothgluth ein grosses Dissociationsbestreben haben.

Ein einmaliges Durchstreichen des Siliciumchlorids giebt nur eine sehr geringe Ausbeute an Chlorüren; wir haben daher, um grössere Mengen davon zu erhalten, den Apparat so einrichten müssen, dass das Chlorid mehrmals über das Silicium streichen konnte, indem es abwechselnd hin und her ging ohne mit der Atmosphäre in Berührung zu kommen. Dies ist uns dadurch gelungen, dass wir an die beiden Enden des Porcellanrohres Glasvorlagen befestigten, die abwechselnd erhitzt oder abgekühlt werden konnten. Jede dieser Vorlagen communicirte ausserdem mit einem langen verticalen Rohre, dessen Ende in Quecksilber tauchte und welches dazu bestimmt war, jeden inneren Ueberdruck und das Eintreten von Luft zu verhindern.

Der Versuch ist schwierig zu leiten, denn man muss die Tension des Chloriddampfes im ganzen Apparat dem atmosphärischen Drucke völlig gleich erhalten, um zu vermeiden, dass das stark erhitzte Porcellanrohr nicht in Folge des äusseren Drucks platt gedrückt wird. Ausserdem muss man während der ganzen Dauer der Operation den Zutritt von Luft sorgfältig ausschliessen, denn es würden sich Siliciumoxychloride bilden, von denen einige

angegeben hat. Nur die Analyse und Dampfdichtebestimmung dieses Chlorürs können darthun, ob es mit dem Aderthalfach-Chlorsilicium identisch ist, dessen Eigenschaften wir heute ausführlich beschreiben, und das einer ganz anderen Reaction entstammt.

300 Troost u. Hautefeuille: Ueber die Chloride

sich nur äusserst schwierig durch fractionirte Destillation von den Chlorüren trennen lassen, mit denen sie gemischt sind. Wenn es uns geglückt war, das Chlorid fünf bis sechs Mal über das geschmolzene Silicium streichen zu lassen, waren wir genöthigt einzuhalten, da das Porcellanrohr und zwar meistens auf beiden Seiten zugleich durch verflüchtigtes Silicium verstopft war.

Um eine bessere Ausbeute an Chlorüren zu erhalten, haben wir sie durch plötzliche Abkühlung im Apparate selbst der Zersetzung gänzlich zu entziehen versucht. Zu diesem Zwecke haben wir Herrn H. Sainte-Claire Deville's kaltes und warmes Rohr angewandt.¹⁾

Das Rohproduct einer gut geleiteten Operation enthält noch viel Siliciumchlorid neben einer gewissen Menge von Chlorüren und ein wenig Oxychlorid, dessen Bildung sich nicht völlig vermeiden lässt, da sich zu Anfang des Versuchs immer eine kleine Quantität Luft in dem Apparate befindet oder während der Operation eindringt.

Die Abscheidung des bei 59° siedenden Chlorides gelingt leicht, nicht aber die der anderen Verbindungen. Sie verlangen wiederholte Destillationen mit Fractionirung der Producte oder die Anwendung geeigneter Reagentien. Endlich gelingt es, ein Siliciumchlorür und ein Anderthalbfach-Chlorsilicium zu isoliren.

¹⁾ Durch das kalte Rohr floss ein Strom auf ungefähr 60° erhaltenen Wassers, um die Verdichtung von Siliciumchlorid auf der Oberfläche dieses Rohres so viel als möglich zu verhüten. Die innere Röhre communicirte mit einem (abgekühlten) Schlangenrohr, welches die aus dem Apparat kommenden Dämpfe sofort condensirte und sie in flüssigem Zustande in die heisse Vorlage zurückführte. Aus diesem Gefäss trat das Siliciumchlorid nun wieder dampfförmig in den Apparat ein und traf auf das geschmolzene Silicium. Wir hatten also einen Apparat, in welchem der Siliciumchloriddampf ununterbrochen circulirte. Die einzige Vorsicht, die man anwenden musste, war, den Dampfstrom so zu reguliren, dass seine Tension in dem Porcellanrohre immer dem atmosphärischen Drucke genau gleich war. Ein verticales Rohr, dessen oberer Theil mit dem erhitzten Rohre communicirte und dessen unterer Theil in Quecksilber tauchte, gab in jedem Augenblicke die nöthigen Anzeichen, um dies Ziel zu erreichen.

II. Eigenschaften des Siliciumsesquichlorids. — Dasselbe ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von 1,58 spec. Gew. bei 0°.

In einer Kältemischung erstarrt es bei — 14° zu grossen Krystallblättchen, welche an die der Borsäure erinnern.

Es beginnt bei 146° zu sieden und geht zwischen 146° und 148° vollständig über. Seine Dampfdichte wurde bei 239,4° im Oelbade bestimmt, sie ist = 9,7 und entspricht für 4 Volum der Formel Si_4Cl_6 .

Erhitzt man das Siliciumsesquichlorid bei Luftzutritt heftig, so entzündet sich sein Dampf von selbst; in zugeschmolzener Röhre beginnt es bei 350° (Siedepunkt des Quecksilbers) sich sehr langsam zu zersetzen. Der Siliciumanflug ist nach 24 Stunden kaum merklich und hört bald auf sich zu vermehren.

Das Dissociationsstreben dieses Sesquichlorids ist also bei dieser Temperatur sehr gering. Es wächst jedoch sehr rasch und gegen 440° (Schwefeldampf) sind nach 24 Stunden etwa neun Zehntel zersetzt; dann bleibt es constant.¹⁾ Bei 800° ist die Zersetzung eine ganz vollständige. Dieser Körper ist also nur unter 350° und über etwa 1000° beständig, und das ist seine hervorragende Eigenthümlichkeit, die ihm aber, wie wir schon gesagt haben, nicht allein zukommt.

Die Eigenschaft dieses Körpers, sich in der Nähe der Rothgluth in Silicium und Chlorid zu spalten und sich bei einer etwas höheren Temperatur auf Kosten seiner Spaltungsproducte wieder zu bilden, erklärt auch die Verflüchtigung des Siliciums durch das Chlorid. Die

¹⁾ Wir haben versucht, ob dieses Sesquichlorid sich durch mehrstündiges Erhitzen auf 250°, 350° oder 440° nicht theilweise in ein neues Chlorür und in Siliciumchlorid spalten würde, aber selbst bei Anwendung der empfindlichsten Reagentien, welche uns die Gegenwart dieses Chlorürs nachzuweisen gestatten, konnten wir in dem auf 250° oder 350° erhitzten Producte kaum merkliche Spuren entdecken. Bei 440° spaltet sich das Sesquichlorid in Silicium und Chlorid ohne eine Spur von Chlorür, nach der Formel $2 \text{Si}_4\text{Cl}_6 = 3 \text{Si}_2\text{Cl}_4 + \text{Si}_2$.

302 Troost u. Hautefeuille: Ueber die Chloride

Verflüchtigung und Krystallisation des Siliciums sind also die natürliche Folge der Veränderungen, welche das Dissociationsstreben des Sesquichlorids mit der Temperatur erleidet.

Die procentische Zusammensetzung dieses Siliciumchlorids entspricht der des Sesquijodids, welches die Herren Friedel und Ladenburg durch Behandlung des Siliciumjodids mit Silberstaub erhielten.¹⁾

Dieses Sesquichlorid zersetzt bei Gegenwart von Ammoniak das Wasser in der Kälte unter Bildung von Silicium und Freiwerden von Wasserstoff.

In Berührung mit reinem Wasser von 0° liefert es ein Sesquioxhydrat, das mit dem von Friedel und Ladenburg durch Zersetzung des Sesquijodids mit Wasser erhaltenen identisch ist.

Wir werden hier nur einige neue Eigenschaften dieses Körpers andeuten, die uns gestattet haben, ihn zu charakterisiren und von dem Siliciumoxyd zu unterscheiden, von dem wir soeben gesprochen haben. Er reducirt in der Kälte Kaliumpermanganat sehr rasch und Chromsäure sehr langsam, er wirkt bei gewöhnlicher Temperatur weder auf Goldchlorid noch auf selenige Säure in wässriger Lösung ein. Gewaschen und im Vacuum getrocknet hält er nur Spuren von Salzsäure und Schwefelsäure zurück, wenn man ihn mit diesen Säuren in concentrirtem Zustande zusammengebracht hat, aber die Salpetersäure hält er selbst nach dem Waschen und Trocknen im Vacuum hartnäckig fest, nur unter dem Einfluss der Hitze giebt er sie aus und zwar bei einer Temperatur, die nur wenig niedriger ist als die, bei welcher er sich unter Verbrennen in Silicium verwandelt.²⁾

III. Siliciumchlorür. — Es ist eine Flüssigkeit, welche wir mit unserem Siliciumsesequichlorid gemischt fanden,

¹⁾ Compt. rend. 67, 920.

²⁾ Diese Eigenschaften stellen das Oxyd der Tantal-, Niob-, Titan- und selbst der Zinnsäure nahe.

besonders wenn die Bildung dieses letzteren Körpers von der gleichzeitigen Bildung grösserer Mengen von Oxychloriden begleitet war. Bei der Zersetzung des Siliciumsesquichlorids bei 250°, 350° oder 440° tritt es, wie wir festgestellt haben, nicht auf. Sein Siedepunkt und seine Dampfdichte sind sehr schwer zu bestimmen, da es kleine Mengen von Oxychloriden energisch zurückhält.

Sein Dampf entzündet sich bei Berührung mit der Luft bei einer unter der dunklen Rothgluth liegenden Temperatur. Bei Gegenwart von Ammoniak zersetzt es das Wasser unter Entbindung einer weit grösseren Menge Wasserstoff als das Sesquichlorid. In Berührung mit Wasser von 0° liefert es ein Oxydhydrat, welches nicht nur Kaliumpermanganat und Chromsäure reducirt, wie das Sesquioxidhydrat, sondern auch Goldchlorid unter Abscheidung von metallischem Gold und selenige Säure in wässriger Lösung unter Abscheidung von rothem Selen. Ausserdem scheint es nur starken Säuren gegenüber die Rolle einer Base zu spielen.¹⁾

IV. Siliciumfluorür. — Diese Verbindung entsteht, wenn man einen raschen Strom von Siliciumfluorid über Silicium leitet, welches beinahe bis zum Schmelzpunkt des Porcellans erhitzt ist. Es zersetzt sich wie das Sesquichlorid bei dunkler Rothgluth und liefert Silicium und Fluorid. Um es zu isoliren, muss man es mit Hülfe des heissen und kalten Rohres plötzlich abkühlen.

Es ist ein sehr feiner weisser Staub, der das Wasser bei Gegenwart von Ammoniak unter Wasserstoffentwicklung zersetzt. In Berührung mit Wasser von 0° giebt es ein Oxydhydrat, welches Kaliumpermanganat und Chromsäure reducirt, aber weder auf Goldchlorid noch auf selenige Säure einwirkt. Die Fluorverbindung, der es entstammt, ist also ein Fluorür und zwar wahrscheinlich ein Sesqui-

¹⁾ Wir werden nächstens die Formel dieses Körpers geben, bis jetzt haben wir ihn noch nicht in so reinem Zustande erhalten, dass die Analysen gut übereinstimmen.

fluorid, aber unsere Analysen erlauben uns noch nicht, dies zu bestätigen.

V. Bildung und Bereitung der Siliciumoxychloride. — Bei unseren ersten Versuchen über die sichtbare Verflüchtigung des Siliciums in Berührung mit seinem Chlorid haben wir die Bildung des von den Herren Friedel und Ladenburg¹⁾ erhaltenen Oxychlorids: $\text{Si}_4\text{O}_2\text{Cl}_6$ bestimmt nachgewiesen, während wir gleichzeitig auch die Bildung anderer weniger flüchtiger Oxychloride von höherem Aequivalent constatirten.

Da unsere Aufmerksamkeit einmal auf diesen Punkt gelenkt war, haben wir zwei verschiedene Versuchsreihen unternommen. Bei der einen haben wir mit grösster Sorgfalt die Gegenwart von Luft vermieden und es ist uns gelungen, Gemische von Chlorverbindungen zu erhalten, die von Oxychloriden fast völlig frei und in Folge dessen viel leichter zu trennen waren. In der anderen haben wir dagegen die Einwirkung des Sauerstoffs zu Hülfe genommen, indem wir ihn in reinem Zustande auf die Chloride und das bekannte Oxychlorid einwirken liessen. Wir sind auf diese Weise dahin gelangt, nachzuweisen, dass sich die Deplacirung des Chlors durch den Sauerstoff in vielen Fällen mit äusserster Leichtigkeit vollzieht. Zuerst haben wir die Wirkung des Inductionsfunken auf ein Gemenge von Chlorid, Oxychlorid und Sauerstoff studirt. Diese Anordnung, bei welcher die Wände des Gefässes nicht angegriffen werden, vermied eine mögliche Complication.²⁾

Nachdem uns diese Methode die Existenz mehrerer neuer Körper enthüllt hatte, mussten wir suchen, dieselben

¹⁾ Compt. rend. 66, 539.

²⁾ Die Herren Friedel und Ladenburg vermuthen, dass ein Theil, wenn nicht aller Sauerstoff des Oxychlorids $\text{Si}_4\text{O}_2\text{Cl}_6$ aus dem Feldspath der Glasur der Porcellanröhren stamme, welche durch das im Siliciumchlorid aufgelöste Chlor angegriffen worden wären. In unseren Versuchen scheint uns Nichts zu dieser Auslegung zu nöthigen. Nur der freie Sauerstoff scheint zur Bildung der Oxychloride mitzuwirken.

auf vortheilhaftere Weise darzustellen. So sind wir dazu gekommen, nachzuweisen, dass in einer gewissen Anzahl von Fällen, die bis jetzt der Beobachtung entgangen waren, der Sauerstoff lediglich unter dem Einflusse der Hitze das Chlor zu deplaciren vermag. Wir haben ein Gemenge von Sauerstoff und Oxychlorid ($\text{Si}_4\text{O}_2\text{Cl}_6$) durch ein mit Porcellanstückchen gefülltes und auf einem Verbrennungssofen erhitztes Glasrohr geleitet und zwar gaben wir dem Apparat eine solche Einrichtung, dass das Gasgemenge mehrere Male und ohne merklichen Verlust durch das Rohr hin und herstreichen konnte. Zu Ende der Operation hatten wir eine Flüssigkeit, welche ausser dem Ueberschuss des angewandten Oxychlorids eine ganze Reihe von Siliciumoxychloriden enthielt, deren Zusammensetzung und hauptsächlichsten physikalischen Eigenschaften wir heute angeben werden; mit dem Studium ihrer chemischen Eigenschaften sind wir gegenwärtig noch beschäftigt.

Das erste neue Oxychlorid, welches wir erhalten haben, ist eine sehr bewegliche, bei $152\text{--}154^\circ$ siedende Flüssigkeit, deren procentische Zusammensetzung der Formel $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_5$ entspricht. Seine Dampfdichte, bei 440° bestimmt, giebt eine Zahl, die hinreichend mit der theoretischen übereinstimmt, um darzuthun, dass die gegebene Formel 4 Volumen Dampf entspricht.

Durch Aufsammlung des Productes, welches bei fast constanter Temperatur gegen 200° übergeht, haben wir ein zweites Oxychlorid des Siliciums isolirt, eine farblose Flüssigkeit, welcher nach der Analyse die Formel $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_4$ oder ein Multiplum davon zukommt. Seine Dampfdichte, bei 440° bestimmt, wurde = 15,5 gefunden, was dazu führt, die Formel zu verdoppeln, so dass man für 4 Volum $\text{Si}_8\text{O}_8\text{Cl}_8$ hat. Die theoretische Dichte würde 15,9 sein, die kleine Differenz zwischen diesen beiden Zahlen rührt von Spuren der vorigen Verbindung her. Dies Oxychlorid giebt interessante Producte, besonders mit Alkohol und Ammoniakgas.

Ein drittes Oxychlorid ist eine bei 300° siedende Flüssigkeit. Seine procentische Zusammensetzung entspricht der

306 Troost u. Hautefeuille: Ueber die Chloride

Formel $\text{Si}_4\text{O}_5\text{Cl}_3$ oder einem Vielfachen davon. Seine Dampfdichte, bei 440° zu 31,2 gefunden, veranlasst uns diese Formel zu vervierfachen, man hat dann für 4 Volum $\text{Si}_{16}\text{O}_{20}\text{Cl}_{12}$. Die theoretische Dichte wäre 28,2. Die Differenz zwischen den beiden Zahlen beweist, dass unser Product noch Spuren des folgenden Oxychlorides enthält.

Wir haben noch ein viertes Oxychlorid gefunden, es ist flüssig, ölig und wird unter 0° teigig. Es siedet über 400° . Seine procentische Zusammensetzung führt zu der Formel $\text{Si}_4\text{O}_6\text{Cl}_2$ oder einem Vielfachen davon; seine Dampfdichte haben wir noch nicht bestimmen können.

Das letzte Siliciumoxychlorid, welches wir erhalten haben, ist fest, es schmilzt nicht bei 440° . Seine procentische Zusammensetzung stimmt auf die Formel $\text{Si}_4\text{O}_7\text{Cl}$ und ihre Vielfachen. Es ist in den vorher beschriebenen Oxychloriden löslich; sobald man jedoch diese Lösung durch Destillation concentrirt, wird sie opal.

Wir haben so die verschiedenen Glieder der Siliciumoxychloridreihe nach einander isolirt, wie sie hier aufgeführt sind:

Einfachste Formel	Formel für 4 Volum	Siedepunkt
$\text{Si}_4\text{O Cl}_7^1)$	—	—
$\text{Si}_4\text{O}_2\text{Cl}_6$	$\text{Si}_4\text{O}_2\text{Cl}_6$	$136^\circ\text{—}139^\circ$
$\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_5$	$\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_5$	$152^\circ\text{—}154^\circ$
$\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_4$	$\text{Si}_8\text{O}_8\text{Cl}_8$	$198^\circ\text{—}202^\circ$
$\text{Si}_4\text{O}_5\text{Cl}_3$	$\text{Si}_{16}\text{O}_{20}\text{Cl}_{12}$	gegen 300°
$\text{Si}_4\text{O}_6\text{Cl}_2$	—	über 400°
$\text{Si}_4\text{O}_7\text{Cl}$	—	fast bei 440°

Nur das Glied $\text{Si}_4\text{O}_2\text{Cl}_6$ war bekannt. Es ist, wie wir schon angeführt haben, von den Herren Friedel und Ladenburg entdeckt worden.

Oxychloride des Bors, des Titans und des Zirconiums.
— Dieselbe Methode der directen Einwirkung des Sauer-

¹⁾ Wir haben eine kleine Menge bei 125° siedenden Oxychlorids erhalten, dessen Zusammensetzung der Formel Si_4OCl_7 entspricht. Wir werden mehr davon darstellen, so dass wir seinen Siedepunkt und seine Dampfdichte bestimmen können.

stoffs auf die Chloride hat es uns ermöglicht, mehrere Oxychloride des Bors, des Titans und des Zirconiums darzustellen. Wir haben constatirt, dass das Zirconiumoxychlorid, welches sich unter den Bedingungen unserer Versuche, d. h. wenn man mit einer auf einem Gasofen erhitzten Glasröhre arbeitet, am leichtesten bildet, ein fester flüchtiger Körper ist, dessen procentische Zusammensetzung zu der Formel $Zr_4O_2Cl_6$ führt; diese Verbindung ist das Analogon des Siliciumoxychlorids, welches sich am reichlichsten bildet. Von den Titanoxychloriden ist das, welches sich unter diesen Umständen am leichtesten bildet, fest und seine procentische Zusammensetzung entspricht der Formel $Ti_4O_6Cl_2$. Was die Oxychloride des Bors anbelangt, deren Bildung wir nachgewiesen haben, so haben wir ihre Trennung auf eine Zeit versparen müssen, wo eine weniger hohe äussere Temperatur es uns gestatten wird, ohne allzu grossen Verlust an Borchlorid zu arbeiten, welches, wie man weiss, schon bei 170° siedet.

Fassen wir alles zusammen, so hat uns das Studium der zur deutlichen Verflüchtigung des Siliciums nöthigen Bedingungen, sowie die Untersuchung der gleichzeitig entstehenden Producte zur Entdeckung mehrerer neuer Verbindungen geführt, unter denen wir ein Fluorür und zwei Chlorüre des Siliciums isoliren konnten. Ferner haben uns diese Untersuchungen dazu geführt, das Chlor in einer bestimmten Anzahl von Chlorüren direct durch Sauerstoff zu ersetzen und mehrere Reihen von Oxychloriden darzustellen, darunter die sehr zahlreiche und regelmässige der Siliciumoxychloride, aus der ein einziges Glied bekannt war. Die Anwendung dieses Verfahrens der directen Einführung des Sauerstoffs an Stelle von Chlor in vielen Chloriden hat uns neue Producte geliefert, welche nach Beendigung ihres Studiums es ermöglichen werden, interessante Beziehungen zwischen den Eigenschaften des Bors und Siliciums einerseits mit denen des Kohlenstoffs und andererseits mit denen des Titans und des Zirconiums aufzustellen.

Ueber die Entstehung und Eigenschaften der
Monochlorcitramalsäure;

von

Dr. J. Gottlieb.

(Aus dem 64. Bde. d. Sitzb. der k. Akad. der Wissensch. zu Wien,
II. Abth. Juli 1871.)

Schon seit geraumer Zeit beschäftigte ich mich gelegentlich mit einer chlorhaltigen Säure, welche unter verschiedenen Umständen durch die Einwirkung von Chlor auf Citraconsäurehydrat entsteht und die ich lange nicht im isolirten Zustande zu gewinnen vermochte, da bei allen von mir diesfalls eingeschlagenen Methoden auch andere Producte entstehen, welche abzutrennen mir erst später gelang. Ich erkannte zunächst den innigern Zusammenhang der fraglichen Säure mit der Citraconsäure nur aus dem Umstande, dass die rohe Säure bei der Destillation krystallisirte Monochlorcitraconsäure in erheblicher Menge lieferte, welche völlig zu reinigen, keinerlei Schwierigkeiten bot.

Das erste Verfahren, welches ich einschlug, um die erwähnte Säure zu bereiten, bestand in der Behandlung einer auf nahezu 100° C. erwärmten Lösung von krystallisirter Citraconsäure in ziemlich concentrirter wässriger Salzsäure mit, in kleineren Portionen eingetragendem chloresurem Kalium. Nachdem die Einwirkung etwa 4—5 Stunden stattgefunden, wurde im Wasserbade eingedampft und so lange erwärmt, bis der Geruch nach Salzsäure verschwunden war. Der Rückstand, welcher dann ein Gemenge von Chlorkalium mit einer gelblichen, klaren, zähflüssigen Masse bildete, wurde mit Aether extrahirt, welcher die Substanz beim Verdampfen mit den oben angegebenen Eigenschaften hinterliess. Diese, sorgfältig durch anhaltendes Trocknen bei 100° C. vom Wasser befreit, liess beim Erhitzen ziemlich reichlich Monochlor-

citraconsäure sublimiren, während zähe Substanzen einen braunen Rückstand bildeten.

Aehnliche Resultate wie die Behandlung mit Salzsäure und Kaliumchlorat ergab auch das mässige, anhaltende Erwärmen mit Königswasser.

Als bequemere und auch ausgiebigere Methode, das fragliche Product zu gewinnen, erwies sich mir aber zunächst die Einwirkung von freiem Chlor auf die Säurelösung, welche ich in grossen Liebig'schen Kugelapparaten vornahm und stets so lange fortsetzte, bis die Flüssigkeit durch Chlor deutlich gefärbt war. Auch in diesem Falle war der Abdampfungsrückstand unkrystallinisch und überhaupt mit dem oben erwähnten, mittelst Salzsäure und chlorsaurem Kalium erhaltenen Resultate ganz übereinstimmend.

Es gelang mir bald, aus dem Letzteren sowie aus dem, mit freiem Chlor erzielten Producte reichlich eine Säure zu gewinnen, welche deutlich krystallisirt, wobei ich den bereits früher beobachteten Umstand berücksichtigte, dass die mit dem Rohproducte erzeugten neutralen Salze der Alkalien und alkalischen Erden sich schon in sehr mässiger Wärme so zerlegen, dass Chlormetalle entstehen. Wurden aber die wässerigen, verdünnten Lösungen der rohen Säure mit essigsaurem Barium oder Blei im Ueberschusse versetzt, so schieden sich reichlich die betreffenden Salze der nahezu reinen Säure als schwerlösliche Verbindungen ab, welche um so deutlicher krystallisirt auftraten, je verdünnter die angewendeten Lösungen waren. Aus diesen, sorgfältig mit kaltem Wasser gewaschenen Salzen lässt sich das Hydrat der fraglichen Säuren leicht herstellen, indem man selbe mit überschüssiger Salzsäure übergiesst, hierauf im Wasserbade bis zur Trockne und völligen Vertreibung der Salzsäure erwärmt und den gepulverten Rückstand wiederholt mit Aether extrahirt, welcher die Säure beim Abdestilliren zurücklässt. Es verdient übrigens erwähnt zu werden, dass die Behandlung des Bariumsalzes wegen der Beschaffenheit des zurückbleibenden Chlorbariums weit an-

genehmer durchzuführen ist, als die Verarbeitung des Bleisalzes. Das Barytsalz lässt sich übrigens zur Bereitung der Säure auch mit gleichem Erfolge derart verwenden, dass man es, getrocknet und gepulvert, mit 95procentigem Weingeist übergiesst, dann anhaltend Salzsäuregas einleitet, von dem abgeschiedenen Chlorbarium abfiltrirt und die Flüssigkeit in mässiger Wärme eindampft. In allen Fällen enthält der krystallisirte Rückstand kleine Mengen einer gelben, zähflüssigen Substanz, welche durch 1-2maliges Umkrystallisiren aus Wasser vollständig beseitigt werden kann.

Die unten folgenden analytischen Daten, welche ich bei der Untersuchung der Säure und ihrer Salze erhielt, im Zusammenhange mit einigen Mittheilungen, welche Carius¹⁾ über die Eigenschaften und die Zerleglichkeit der Salze der von ihm durch gleichzeitige Einwirkung von Chlor und Quecksilberoxyd auf citraconsaures Barium erhaltenen Monochlorcitramalsäure machte, liessen eine Uebereinstimmung hinsichtlich der Zusammensetzung beider Säuren nicht verkennen, doch konnte ich anfangs an die Identität beider nicht glauben, da Carius seine Säure als eine feste, farblose, unkrystallisirbare Substanz schildert, während ich die in der oben angedeuteten Weise bereitete Säure in schönen grossen Krystallen erhielt.

Die Bereitung der Säure von Carius nach dem (a. a. O.) angegebenen Verfahren stellte jedoch bald die völlige Identität beider Producte heraus. In der Voraussetzung, dass auch nach der Methode von Carius sich nicht ganz unbedeutende Mengen von Nebenproducten bilden, welche das von ihm direct hergestellte, schwerlösliche Bariumsalz mehr oder weniger verunreinigt und die daraus abgeschiedene Säure am Krystallisiren gehindert haben dürften, wendete ich citraconsaures Natrium statt der Bariumverbindung an. Aus der von dem überschüssigen Quecksilberoxyd und basischem Quecksilberchlorid abfiltrirten Lösung des rohen Natriumsalzes wurde, ohne zuvor das gelöste Quecksilber mittelst Schwefelwasserstoff

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 126, 205 ff.

Eigenschaften der Monochlorcitramalsäure. 311

auszufällen, durch essigsäures Barium das oben erwähnte Bariumsalz mit allen seinen, mir schon bekannten Eigenschaften abgeschieden. Die daraus in der oben angegebenen Weise dargestellte krystallisirte Säure stimmte in jeder Beziehung mit der von mir auf den früher erwähnten Wegen gewonnenen überein.

Der Umstand, dass die Säure bei 100° C. zu einer sehr zähen, farblosen Masse zusammenschmilzt, welche beim Erkalten nicht krystallinisch, sondern zu einer glasigen Masse erstarrt, mag wohl am meisten dazu beigetragen haben, dass Carius die Säure für unkrystallisirbar hielt.

Nach meinen früheren Beobachtungen über die Entstehung der Monochlorcitramalsäure lag nun die Vermuthung nahe, dass dieselbe sich auch leicht bilden lasse, wenn man einfach Chlor auf citraconsäures Natrium wirken lässt, was der Versuch auch bestätigte, so dass ich diesen Vorgang als die bequemste und ausgiebigste Methode bezeichnen muss, um die Säure in beliebiger Menge herzustellen. Behufs weiterer Untersuchungen über Monochlorcitramalsäure bereitete ich mir dieselbe seither durch Einleiten von Chlor in die mässig verdünnte Lösung des Natriumsalzes, unter Anwendung der schon erwähnten grossen Kugelapparate, bis die Flüssigkeit sich zu trüben beginnt, was von der nun eintretenden Bildung des schon von Carius (a. a. O., S. 205) erwähnten ölartigen Productes herrührt, über welches ich mir vorbehalte, später zu berichten und vorläufig nur erwähne, dass, sobald dieser Körper zu entstehen beginnt, keineswegs alle Citraconsäure in Monochlorcitramalsäure umgewandelt ist, sondern neben dieser auch regelmässig andere Producte entstehen.

Dies vorausgeschickt lasse ich im Folgenden die analytischen Belege für die obigen Mittheilungen sowie eine Beschreibung der betreffenden Verbindungen folgen, wobei ich im Allgemeinen darauf hinweise, dass ich zu jeder einzelnen Bestimmung Substanz von neuer, theilweise abgeänderter Darstellung benützt und auch nicht unterlassen habe, bei den Barium- und Bleisalzen durch Lösen derselben in heisser Essigsäure und Auskrystallisiren mich

zu vergewissern, dass nicht etwa Gemenge von mehreren Verbindungen vorliegen.

Monochlorcitramalsäure-Hydrat.

Die reine Lösung dieser Säure scheidet nach dem Abdampfen bis zur beginnenden Syrupsconsistenz, zunächst in Folge der Abkühlung, später durch Verdunsten des Wassers, farblose glänzende Krystalle ab. Diese haben einen schwachen, angenehm obstartigen Geruch und ziehen an der Luft oberflächlich Feuchtigkeit an, wodurch der ursprüngliche Glanz ihrer Flächen beeinträchtigt wird, ohne dass sie übrigens selbst nur Spuren einer Neigung zu zerfliessen verrathen würden. Dieser Umstand erschwert die Messung der Krystalle in so hohem Grade, dass Herr Rumpf, Adjunct der mineralogischen Abtheilung des steierm. Landesmuseums, welcher so freundlich war, dieselbe zu versuchen, sich damit begnügen musste, mir darüber folgende Mittheilungen zu machen:

„Die Krystallform der Monochlorcitramalsäure ist mit ziemlicher Sicherheit als: rhombische anzunehmen, obgleich nur an den wenigsten Krystallen ein solcher, sondern mono- oder triklinischer Charakter zum Ausdruck gelangt. Mit der Combination: $\infty P. P\bar{\infty}. P\bar{\infty}$, wozu ferner bei einigen noch $\infty P\bar{\infty}$ als ursprüngliche oder als ausgezeichnete Theilungsfläche kommt, sind alle beobachteten, unter sich völlig gleichen, mehr oder weniger glatten Flächen angegeben. Darin ist entweder der säulen- oder tafelförmige Habitus mit entsprechendem Vorwalten der Flächen von ∞P vorhanden. Als Längsabgrenzung erscheinen entweder blos die Flächen $P\bar{\infty}$, wobei häufig eine Fläche gegen die andere vorwaltet, oder es tritt auch $P\bar{\infty}$ ein, und dann ist nur selten ein Gleichgewicht der Domenflächen, sondern fast immer die überwiegende Entwicklung einer derselben von den beiden Domen zu constatiren. Das schnelle Feuchtwerden der Krystalle an freier Luft hindert jede genauere Messung der Kanten. Annähernd betragen die Prismenwinkel 109° und 71° ;

Eigenschaften der Monochlorcitramalsäure. 313

die oberste Kante von $P\bar{O}$ misst circa 99° und jene von $P\bar{O}$ 91° .“

An der Luft verflüchtigt sich die Säure, jedoch nur höchst langsam und träge, doch lasse ich vorläufig unentschieden, ob sie dabei, was den verdampften Antheil betrifft, Veränderungen erleidet oder nicht. Der Rückstand behält sicher seine ursprüngliche Zusammensetzung bei. Die Krystalle der Säure sind eigenthümlich zähe und lassen sich kaum zu einem feineren Pulver zerreiben. Sie enthalten kein Krystallwasser und lassen sich, gröblich gepulvert, über Schwefelsäure im Exsiccator sehr leicht und rasch vollständig von dem anhängenden Wasser befreien. Dass die Säure bei 100° schon schmilzt und dann beim Erkalten unkrystallinisch erstarrt, wurde schon oben erwähnt. Sie verflüchtigt sich dabei in merklicher Menge und erleidet einen fortwährenden Gewichtsverlust.

Zur Feststellung der Identität der beschriebenen Säure mit der Monochlorcitramalsäure von Carius habe ich das Hydrat der Säure von verschiedener Bereitung auf seinen Chlorgehalt geprüft und auch die in der oben erwähnten Weise, nach dem von Carius eingeschlagenen Verfahren, erzeugte Säure einer vollständigen Analyse unterworfen.

- 1) Säure, durch Behandlung der Citraconsäure mit Chlor gewonnen und gröblich gepulvert, welche durch sechs Monate über Schwefelsäure im Exsiccator aufbewahrt war. Die Bestimmung des Chlors fand mittelst Kalk statt.
0,3395 Grm. gaben 0,2629 Chlorsilber und 0,0075 Silber.
- 2) Bereitet wie 1. Bei 100° C. getrocknet, wobei eine rasche Gewichtsabnahme stattfand und die Substanz schmolz (s. o.). Nachdem dabei selbst nach drei Wochen die Gewichtsabnahme nicht zum Stillstand kam, wurde der Rückstand, behufs der Chlorbestimmung, mit absolut chlorefreiem kohlenurem Kalium übersättigt, die Lösung nach Zusatz von etwas ganz reinem Kalisalpeter in einer geräumigen Platinschale zur Trockne gebracht und endlich vorsichtig geschmolzen. Hierauf versetzte ich die gelöste Schmelze zunächst mit Silbernitrat, dann mit überschüssiger Salpetersäure und verfuhr weiter in der gewöhnlichen Weise.
0,4986 Grm. gaben dabei 0,372 Chlorsilber und 0,0095 Silber.

314 Gottlieb: Ueber die Entstehung und

3) Säure frisch, wie 1 hergestellt und kurze Zeit über Schwefelsäure getrocknet. Chlorbestimmung nach dem bei 2 angegebenen Verfahren.

0,5638 Grm. lieferten 0,4852 Chlorsilber und 0,0086 Silber.

4) Nach Carius mittelst Quecksilberoxyd, citraconsaurem Natrium und Chlor bereitet. Ueber Schwefelsäure getrocknet.

Chlorbestimmung wie bei 2 und 3. 0,6279 Grm. lieferten 0,4827 Chlorsilber und 0,0053 Silber.

0,8112 Grm. gaben mit chromsaurem Blei im Sauerstoffstrom verbrannt: 0,9724 Kohlensäure und 0,2925 Wasser.

In 100 Theilen wurden somit gefunden:

	1	2	3	4	Berechnet nach der Formel $C_6H_7ClO_6$
Kohlenstoff	—	—	—	32,69	32,87
Wasserstoff	—	—	—	4,00	3,84
Chlor	19,88	19,29	19,31	19,31	19,45
Sauerstoff	—	—	—	—	43,84
					100,00.

Monochlorcitramalsaures Silber.

Die Bereitung dieses Salzes gelingt, trotz seiner grossen Zerleglichkeit, durch Vermengen einer mässig concentrirten wässrigen Lösung des Säurehydrates mit essigsäurem Silber. Man lässt die Flüssigkeit an einem dunkeln Orte durch etwa 24 Stunden stehen und filtrirt das inzwischen abgeschiedene Salz rasch ab, da sich demselben später merkliche Quantitäten von Chlorsilber beimeschen. Aus der Mutterlauge lässt sich, obwohl sie noch reichlich Säure und essigsäures Silber enthält, nur mehr mit viel Chlorsilber verunreinigtes Salz gewinnen. Das Silbersalz bildet kleine, weisse, dendritische Krystalle, welche gegen Licht wenig empfindlich sind, sich aber schon in mässiger Wärme unter Bildung von Chlorsilber vollständig zerlegen. Vor seiner Untersuchung wurde es im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

1) Das Salz war aus, durch Einwirkung von Chlor auf Citraconsäurehydrat bereiteter Säure hergestellt.

0,804 Grm. gaben 0,2193 Chlorsilber.

2) Wie 1 dargestellt. 0,2448 Grm. lieferten 0,1782 Chlorsilber.

3) Wurde aus der, nach der Methode von Carius u. s. w. bereiteten Säure dargestellt. 0,2974 Grm. gaben 0,2155 Chlorsilber.

Eigenschaften der Monochlorcitramalsäure. 315

Behufs der Bestimmung des Chlors wurde das Salz mit einer Lösung von reinem kohlensaurem Kalium anhaltend gekocht, wobei sämtliches Chlor in Chlorkalium überging. Das erkaltete Gemenge lieferte nach Zusatz von Salpetersäure Chlorsilber, während sich in dem Filtrate weder Silber noch Chlor mehr nachweisen liessen. Es wurden so aus 0,5077 Grm. erhalten 0,1884 Chlorsilber und 0,0027 Silber.

100 Theile des Salzes enthielten somit:

	1	2	3	Berechnet nach der Formel $C_6H_5Ag_2ClO_5$
Silber	54,29	54,78	54,53	54,60
Chlor	—	—	9,10	9,96

Monochlorcitramalsaures Barium.

Bezüglich der Eigenschaften dieses Salzes habe ich den Angaben von Carius wenig beizufügen. Man erhält es am deutlichsten krystallisirt, wenn man verdünnte Lösungen des Hydrates mit essigsäurem Barium versetzt, wonach die Ausscheidung des Salzes nach 1—2 Stunden beginnt und binnen etwa 24 Stunden vollendet ist. Deutlich krystallisirt es übrigens auch, wenn man verdünnte Lösungen der Säure mit kohlensaurer Bittererde (weisser Magnesia) oder auch mit kohlensaurem Ammonium in der Kälte sättigt und das Filtrat, nach Zusatz von wenig freier Essigsäure, mit Chlorbarium versetzt. Wird das Salz in mässig concentrirter, heisser Essigsäure gelöst, so erhält man beim langsamen Abkühlen der Lösung oder, falls viel Essigsäure angewendet wurde, auf vorsichtigen Zusatz von Weingeist gleichfalls deutlichere Krystalle, welche jedoch in allen Fällen immerhin noch klein sind, während das aus gesättigteren Lösungen gewonnene Salz als ein fein krystallinisches, schweres Pulver auftritt. In allen Fällen enthält es Krystallwasser, und jeder Versuch es in mässiger Wärme vollständig davon zu befreien führte, unter Bildung von mehr oder weniger Chlorbarium, zur Zersetzung des Salzes. Nach meinen Versuchen enthält das frisch bereitete, gerade lufttrocken gewordene Salz vier Moleküle Wasser, von welchen es zwei bei längerem Aufbewahren an der Luft oder über Schwefelsäure, am schnellsten aber bei

30—40° C. verliert, wie die folgenden analytischen Daten beweisen.

Lufttrockenes Bariumsalz mit 4 (H₂O).

- 1) Bereitet mittelst, durch Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali auf Citraconsäure hergestellter krystallisirter Säure, welche mit kohlsaurem Ammonium gesättigt und dann nach Zusatz von etwas Essigsäure mit essigsauerm Barium behandelt wurde.
 - a. 0,7759 Grm. gaben 0,4641 schwefelsaures Barium.
0,5923 Grm. gaben bei der mittelst Kalk durchgeführten Chlorbestimmung 0,2095 Chlorsilber und 0,0113 Silber.
 - b. 0,9031 Grm. gaben 0,5406 schwefelsaures Barium.
- 2) Durch Fällung von, mittelst Einwirkung von Chlor auf Citraconsäure bereiteter, Monochlorcitramalsäure mit essigsauerm Barium erhalten.
 - a. 0,9645 Grm. gaben 0,5778 schwefelsaures Barium.
- 3) Dargestellt aus mittelst Behandlung von Citraconsäure mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium gewonnener Säure durch Versetzen der Lösung mit essigsauerm Barium.
 - a. 1,3862 Grm. lieferten 0,8303 schwefelsaures Barium.
- 4) Wie 2 bereitet. 0,9865 Grm. gaben 0,5892 schwefelsaures Barium.
- 5) Gewonnen wie 2. 1,4255 Grm. lieferten 0,8539 schwefelsaures Barium.
- 6) Dargestellt durch Sättigen der Säurelösung mit kohlsaurem Magnesium in der Kälte, Zusatz von wenig Essigsäure und Fällen mit Chlorbarium, aus sehr verdünnter Lösung. Besonders deutlich krystallisirt. Chlorbestimmung durch Behandlung mit Kalk. 0,5658 Grm. gaben 0,1898 Chlorsilber und 0,013 Silber.

100 Theile des Salzes enthielten darnach:

	1		2	3	4	5	6	Berechnet nach der Formel C ₆ H ₆ BaClO ₆ +4(H ₂ O)
	a.	b.						
Barium	35,23	35,20	35,22	35,21	35,12	35,22	—	35,17
Chlor	9,38	—	—	—	—	—	9,08	9,12.

Bariumsalz mit 2 (H₂O).

- 1) Mit sehr verdünnter Lösung von essigsauerm Barium aus mit Chlor gewonnener Säure bereitet und durch 8 Tage an der Luft bei 18° C. getrocknet.
 - a. 1,2893 Grm. gaben mit Kalk geglüht u. s. w. 0,5116 Chlorsilber und 0,0042 Silber.
 - b. 0,5728 Grm. gaben 0,3773 schwefelsaures Barium.

Eigenschaften der Monochlorcitramalsäure. 317

- 2) Deutlich krystallinisches Salz wurde in reiner siedender Essigsäure gelöst und das erkaltete Filtrat mit Weingeist überschiehtet, wonach sich in einigen Tagen besonders deutliche Krystalle abschieden. Diese wurden zwischen 30—40° C. getrocknet.

0,5665 Grm. gaben 0,3731 schwefelsaures Barium.

Behufs der Bestimmung des Chlors wurde das Salz durch etwa eine halbe Stunde mit Wasser im lebhaften Sieden erhalten, nach dem Erkalten mit Salpetersäure übersättigt und mit Silbernitrat versetzt.

0,6498 Grm. gaben bei dieser Behandlung 0,2432 Chlorsilber und 0,0062 Silber.

- 3) Durch Behandlung von Citraconsäure mit Chlor bereitete Monochlorcitramalsäure wurde in wässriger Lösung in zwei gleiche Portionen getheilt und eine derselben mit Bariumhydrat sorgfältig neutralisirt. Nachdem bereits sich reichlich Bariumsalsz abgeschieden hatte, wurde die zweite Säureportion zugesetzt, welche jedoch keine merkliche Verminderung des Salzes hervorrief, dessen Trocknen über Schwefelsäure im Exsiccator stattfand.

0,9485 Grm. gaben 0,6305 schwefelsaures Barium.

100 Theile des Salzes enthielten demnach:

	Berechnet nach der Formel $C_6H_5BaClO_5 + 2(H_2O)$			
	1	2	3	
Barium	38,73	38,72	38,93	38,76
Chlor	9,93	9,67	—	10,04

Monochlorcitramalsäures Blei.

Die Angabe von Carius, dass dieses Salz ein amorphes, leichtes Pulver vorstellt, welches bei seiner Darstellung durch Doppelersetzung zunächst als ein voluminöser Niederschlag auftritt, kann ich nur für den Fall bestätigen, wenn bei seiner Darstellung beide Salze in concentrirter Lösung angewendet werden. Aus verdünnten Lösungen von Kalium- oder Magnesiumsalsz (welch' letzteres ich beim Eintrocknen seiner Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nur als eine amorphe, glasige Masse erhielt), scheidet essigsäures Blei die Verbindung in farblosen, feinen nadelförmigen, zuweilen auch schuppigen Krystallen ab, welche viele Aehnlichkeit mit dem Bariumsalsz zeigen und gleich letzterem — deutlicher — aber stets sehr klein

erhalten werden, wenn man verdünnte Lösungen der Säure mit Bleizucker versetzt.

Das Salz enthält, gleich dem Bariumsalze, frisch bereitet und eben lufttrocken geworden, 4 Moleküle Wasser, von denen es bei längerem Verweilen an der Luft oder über Schwefelsäure, auch bei nicht allzulänglichem Erwärmen auf 30—40° C. die Hälfte verliert. Seine Zerleglichkeit beim Trocknen ist jedenfalls noch grösser als jene des Bariumsalzes, so dass es beim längeren Verweilen, selbst in gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume, in dem Maasse als es die beiden letzten Moleküle Wasser verliert, bereits sich unter Bildung von Chlorblei zu zerlegen beginnt.

Es ist mir daher auch nicht gelungen, das Bleisalz, ohne dessen beginnende Zersetzung, in völlig entwässertem Zustande zu erhalten, denn nachdem ich das Trocknen desselben im Vacuum über Schwefelsäure durch mehr als drei Monate, bei einer Temperatur von durchschnittlich 18° C. fortgesetzt hatte, ohne dass die zwar geringe, aber stetige Gewichtsverminderung zum Stillstand gekommen wäre, fand ich in dem Salze schon nach zwei Monaten Spuren, nach drei Monaten aber bereits ganz merkliche Quantitäten von Chlorblei. Die von Carius angeführte Analyse des entwässerten Salzes muss sich demnach auf ein Product beziehen, bei welchem das Trocknen unter besonders günstigen Umständen (namentlich bei niedriger Temperatur) stattgefunden, möglicherweise auch unterbrochen wurde, bevor die Gewichtsverminderung in der That vollständig aufgehört hatte.

Lufttrocknes Bleisalz mit 4(H₂O).

- 1) Zur Bereitung des Salzes mit Säurelösung und essigsaurem Blei diente durch Behandlung von Citraconsäure mit Salzsäure und chloresurem Kalium entstandene krystallisirte Säure, welche durch Zerlegung des Bariumsalzes mit Salzsäuregas unter Weingeist und Eindampfen des Filtrates im Wasserbade hergestellt worden war. (S. o.)

0,8363 Grm. gaben 0,5495 schwefelsaures Blei.

Eigenschaften der Monochlorcitramalsäure. 319

- 2) Wurde wie 1 aus durch Einwirkung von Chlor auf Citraconsäure gewonnener Säure hergestellt.

0,4072 Grm. lieferten 0,2692 schwefelsaures Blei.

- 8) Bereitet wie 2. 1,255 Grm. gaben 0,830 schwefelsaures Blei.

- 4) Mittelst sehr verdünnten Lösungen bereitet und behufs der Chlorbestimmung mit Kalk geglüht.

0,5998 Grm. gaben 0,178 Chlorsilber und 0,01 Silber.

100 Theile des Salzes enthalten demnach:

	1	2	3	4	Berechnet nach der Formel $C_6H_5PbClO_6 + 4(H_2O)$
Blei	44,88	45,16	45,18		45,04
Chlor	—	—	—	7,89	7,73.

Bleisalz mit 2 (H₂O). Zur Bereitung der folgenden Salze wurde ausschliesslich durch Einwirkung von Chlor auf Citraconsäure gewonnene Monochlorcitramalsäure verwendet.

- 1) Mittelst essigsaurem Blei hergestellt und durch 10 Tage bei 18° C. an der Luft getrocknet.

0,6737 Grm. gaben 0,4829 schwefelsaures Blei.

- 2) Mittelst sehr verdünntem essigsaurem Blei bereitet und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0,393 Grm. gaben 0,283 schwefelsaures Blei.

0,5125 Grm. 0,1724 Chlorsilber und 0,0072 Silber. Diese Chlorbestimmung wurde durch Kochen des Salzes mit einer überschüssigen Lösung von kohlen-saurem Kalium u. s. w. wie bei der gleichen Bestimmung im obigen Silbersalze 3 durchgeführt.

- 3) Wie 1 bereitet, in siedender Essigsäure gelöst, aus welcher es sich beim Erkalten in kleinen, theilweise zu Krusten vereinigten Krystallen abschied. Durch 6 Tage an der Luft getrocknet.

0,6832 Grm. lieferten 0,4593 schwefelsaures Blei.

- 4) Wie 1. Neue Darstellung, bei 30–40° C. getrocknet.

0,2464 Grm. gaben 0,1762 schwefelsaures Blei.

- 5) Neue Darstellung wie 1, bei 30–40° C. getrocknet.

0,1835 Grm. gaben 0,1312 schwefelsaures Blei.

0,4121 Grm. lieferten wie 2 behandelt 0,1266 Chlorsilber und 0,0094 Silber.

- 6) Monochlorcitramalsäure wurde in mässig verdünnter Lösung mit weisser Magnesia gesättigt und das Filtrat mit essigsaurer Bleilösung versetzt. Es entstand ein schwerer weisser Niederschlag von undeutlich krystallinischer Beschaffenheit, welcher zunächst mit verdünnter Essigsäure gewaschen wurde, um etwaige Spuren

320 Gottlieb: Ueber die Entstehung und

von basischem Bleisalz zu beseitigen. Von dem bei 30–40° C. getrockneten Salze gaben 0,4237 Grm. 0,3085 schwefelsaures Blei.

100 Theile des Salzes enthalten demnach:

	Berechnet nach der Formel $C_5H_5PbClO_5 + 2(H_2O)$						
	1	2	3	4	5	6	
Blei	48,96	49,18	48,91	49,83	48,84	48,93	48,87
Chlor	—	8,78	—	—	8,93	—	8,88.

Aus den obigen Daten geht wohl die Identität meiner Säure mit Monochlorcitramalsäure entschieden hervor. Ich habe übrigens dafür noch einen weiteren Beleg in der Entstehung der Citramalsäure durch die Behandlung meiner krystallisirten Säure mit Salzsäure und Zink aufgefunden, welche ich schon beobachtete, als ich noch an die Verschiedenheit meiner Säure und jener, welche Carius gewonnen hatte, glaubte. Meine diesfälligen Versuche führten mich zur Herstellung eines Bleisalzes, auf welches die von Carius¹⁾ gegebene Beschreibung des citramalsäuren Bleis vollständig passte. Ich fand in dem bei 100° C. getrockneten Salze, wovon 0,509 Grm. 0,4363 schwefelsaures Blei lieferten, 58,56 p.C. Blei, während die Formel $C_5H_5PbO_5$ 58,64 p.C. verlangt. Das Salz, obwohl völlig unkrystallinisch, enthält dennoch, im lufttrocknen Zustande, chemisch gebundenes Wasser; denn 1,6473 Grm. gaben bei 100° C. 0,1505 Grm. Wasser ab, was 9,16 Procenten entspricht, während die Formel $C_5H_5PbO_5 + 2(H_2O)$ 9,25 p.C. verlangt.

Die bisherigen Mittheilungen ergänze ich im Folgenden mit einigen vorläufigen Notizen, indem ich zunächst hervorhebe, dass ich die bereits oben erwähnte Zerlegung der Monochlorcitramalsäure $C_5H_5ClO_4$ schon zweifellos nachgewiesen und damit die seiner Zeit diesfalls von Carius ausgesprochene Vermuthung bestätigt habe.

Was aber die Zerlegung der Monochlorcitramalsäure in ihren neutralen Salzen durch Erwärmen mit Wasser anlangt,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 129, 163.

Eigenschaften der Monochlorcitramalsäure. 321

so ist die von Carius¹⁾ darüber gemachte Angabe entschieden unrichtig. Carius drückt das Resultat dieser Zerlegung durch das Schema: $C_5H_7ClK_2O_3 + H_2O = KCl + C_5H_7KO_3$ aus. Die letztere Formel bezeichnet das saure citraweinsaure Kalium. Carius stellte übrigens nur das neutrale Bariumsalz dar und bereitete daraus die Säure und das Bleisalz. (Ann. Chem. Pharm. 129, 165 u. f.)

Er verwandelte das neutrale monochlorcitramalsäure Barium in das citraweinsaure Salz, durch wiederholtes Eindampfen des Ersteren mit Wasser und überschüssigem Bariumhydrat u. s. w. Dabei musste er selbstverständlich übersehen, dass sich während des noch so lange anhaltenden Erwärmens des Bariumsalzes mit Wasser und bei noch so häufig wiederholtem Eindampfen zur Trockne, keinerlei deutlich saure Reaction der Flüssigkeit einstellt, was doch entschieden stattfinden müsste, wenn das obige Schema den Vorgang, richtig wiedergeben würde. — Beim Erwärmen von monochlorcitramalsäurem Barium mit Wasser im Wasserbade beobachtet man schon bevor die Flüssigkeit die Temperatur von 100° erreicht hat, eine ziemlich reichliche Entwicklung von Kohlensäure, die nun allerdings der Flüssigkeit eine sehr schwache, saure Reaction ertheilt. Bei 100° ist das Entweichen von Kohlensäure nahezu heftig, und erhitzt man die Flüssigkeit zum Sieden, so findet lebhaftes Aufbrausen statt, so dass man bei Anwendung grösserer Mengen des Salzes vorsichtig erwärmen muss, wenn man ein Ueberschäumen vermeiden will. Wird das Sieden in einer Retorte vorgenommen, so geht in die Vorlage Wasser über, welches keinerlei saure Reaction zeigt. Nach etwa einer halben Stunde wird die Flüssigkeit, welche bis dahin noch von unzersetzt gebliebenem Bariumsalz getrübt war, nahezu klar und dann ist auch alles Chlor der Säure als Chlorbarium in der Lösung, welche absolut neutral erscheint. (Auf diesem Verhalten beruht auch die von mir mit den Salzen der

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 126, 206.

322 Kolbe: Ueber die rationelle Zusammensetzung

Monochlorcitramalsäure nach obigen Mittheilungen ausgeführte Chlorbestimmung.)

Damit ist aber die Reaction noch nicht abgeschlossen, denn beim weiteren Erwärmen erfolgt dann noch die Abscheidung einer nicht unbeträchtlichen Menge von kohlen-saurem Barium.

Das Bleisalz verhält sich ebenso. Auch hier beginnt, wenn auch minder heftig, bald die Entwicklung von Kohlensäure und die Flüssigkeit nimmt nur eine sehr schwach saure Reaction an, welche eine Lösung von Chlorblei, das sich reichlich abscheidet, in völlig gleichem Grade darbietet. Eben mit der Untersuchung dieser Vorgänge beschäftigt, erwähne ich hier nur vorläufig, dass ich bereits eine deutlich krystallisirende Säure als ein weiteres Product dieser Reaction aufgefunden habe. Wenn, was ich noch keineswegs in Abrede stellen will, sich bei dem, von Carius eingeschlagenen Verfahren aus dem Bariumsalze Citraweinsäure gewinnen lässt, so kann doch ihre Entstehung bestimmt nicht so eintreten, dass sämmtlicher Kohlenstoff der Monochlorcitramalsäure sich in dem Producte als Citraweinsäure findet. Ich behalte mir vor, binnen kurzem ausführlicher über diese Reaction zu berichten.

Ueber die rationelle Zusammensetzung der Chlorcitramalsäure;

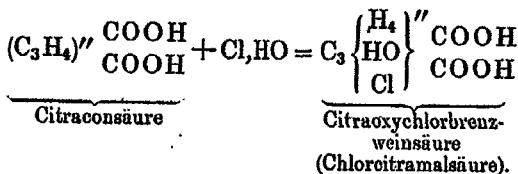
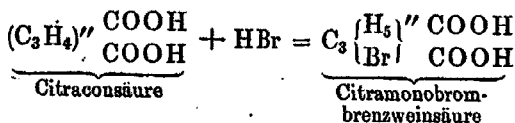
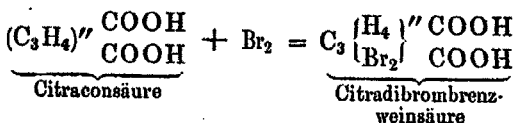
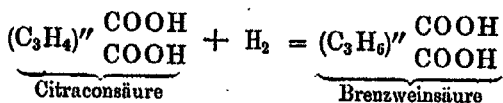
von

H. Kolbe.

Die von Carius beobachtete Bildung der von ihm „Chlorcitramalsäure“ genannten Verbindung, durch Addition der Bestandtheile des Unterchlorigsäurehydrats in Form von 1 At. Chlor und 1 At. Hydroxyl zu der Citraconsäure, ist meines Erachtens durchaus analog der von Kekulé entdeckten direkten Addition von Brom zu

der nämlichen Säure. Wie hier Citradibrombrenzweinsäure entsteht, so bildet sich in jenem Falle Citra-oxychlorbrenzweinsäure.

Unter Hinweisung auf die in meinem Lehrbuch der organischen Chemie 2, 561 ff. 576 ff. über die chemische Constitution der Citraconsäure und verwandter Säuren ausgesprochene Ansicht, an welcher ich fest halte, betrachte ich die Chlorcitramalsäure ebenfalls als Abkömmling der Brenzweinsäure, d. h. als eine Brenzweinsäure, in deren Propylenradikal eins der sechs Wasserstoffatome durch Hydroxyl und ein zweites durch Chlor ersetzt ist.¹⁾



Ein Blick auf obige Gleichungen zeigt, wie einfach die Chlorcitramalsäure sich den interessanten Kekulé'schen Additionsproducten der Citraconsäure anreihet. — Auch ihr chemisches Verhalten steht damit im völligen Einklange. Carius' Citramalsäure würde ich im obigen Sinne für Oxybrenzweinsäure: $\text{C}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_5 \\ \text{HO} \end{array} \right\}'' \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array}$ ansprechen.

¹⁾ Welches der isomeren Propylene darin vorhanden ist, dürfte gegenwärtig noch nicht zu bestimmen sein.

Ich warne die Chemiker, welche mit Citraconsäure arbeiten, vor dem Versuch, diese Säure mit liquider Untersalpetersäure zu erhitzen. In der Hoffnung, auf diese Weise Dinitrobreuzweinsäure zu erhalten, habe ich im vergangenen Sommer ohngefähr 10 Grm. Citraconsäure mit flüssiger Untersalpetersäure im kleinen Ueberschuss in einer starken Glasröhre hermetisch eingeschlossen und in einem aus starkem Schmiedeeisen gefertigten Oelbade mit horizontal durchlaufenden, an beiden Enden offenen eisernen Röhren erhitzt.

Dasselbe hatte noch nicht die Temperatur von 100° erreicht, als eine so furchtbare Explosion erfolgte, wie ich nie zuvor erlebt habe. Von dem eisernen Rohr, worin die Glasröhre lag, waren nur noch die beiden seitlich aus dem Oelbehälter herausstehenden Enden übrig, das benachbarte eiserne Rohr war stark gebogen, der Oelbehälter selbst in viele Stücke zerrissen und das Zimmer demolirt, wie von einer geplatzten Granate. — Glücklicher Weise war im Augenblicke der Explosion Niemand in dem Zimmer anwesend.

Ueber einige Stickstoffverbindungen des Anthrachinons;

von

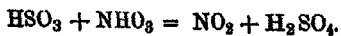
Rud. Boettger und Theodor Petersen.

Wir sind in den letzten Jahren mit einer sehr bedeutenden Anzahl stickstoffhaltiger Derivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe: Benzol und Naphthalin bekannt geworden. Weniger wurde bislang in dieser Richtung die Anthracengruppe bearbeitet, von welcher eine dem hohen Kohlenstoffgehalt entsprechende Mannigfaltigkeit der Stickstoffverbindungen erwartet werden konnte. Einige derselben sollen auf den folgenden Blättern behandelt werden, weitere Mittheilungen behalten wir uns vor.

1) α Dinitroanthrachinon. $C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$.

Das Anthrachinon widersteht den Oxydationsmitteln äusserst energisch; so ist es bis jetzt nicht gelungen, durch Behandlung desselben mit selbst concentrirter Salpetersäure ein nitriertes Derivat zu erhalten, was bei der grossen Stabilität dieses Körpers, wie die Graebe-Liebermann'sche Auffassung so deutlich macht, ganz erklärlich erscheint. Dahingegen ist schon seit einiger Zeit ein Dinitroanthrachinon gekannt, welches beim Behandeln von Anthracen mit Salpetersäure neben Anthrachinon entsteht. Anderson hatte es zuerst unrein unter Händen, Fritzsche im reinen Zustande und bezeichnete dasselbe wegen seiner Eigenschaft mit vielen Kohlenwasserstoffen charakteristische, häufig in schönen violetten Tafeln zu erhaltende Verbindungen einzugehen, als „Reactiv“.

Ein anderes dinitriertes Anthrachinon entsteht leicht, wenn Anthrachinon mit conc. Salpeterschwefelsäure oder aber die beim Erwärmen des Anthrachinons mit conc. Schwefelsäure erhaltene Anthrachinondisulfosäure mit Salpetersäure behandelt wird. Es wiederholt sich hier die neuerdings mehrfach beobachtete Reaction, dass die Schwefelsäuregruppe durch Salpetersäure eliminirt und durch NO_2 ersetzt wird:



Auch diesen Körper hat Fritzsche¹⁾ schon beobachtet, ohne ihn indessen näher untersucht zu haben; der eine von uns²⁾ beschäftigte sich später mit demselben und neuerdings führen ihn Graebe und Liebermann³⁾ als Isobinitroanthrachinon auf. Analysen sind bis jetzt nicht bekannt geworden; die unsrigen ergaben Folgendes:

¹⁾ Dies Journal, 106, 287.

²⁾ Jahresber. des physikal. Vereins zu Frankfurt a/M. 1866/69, S. 78, und dies Journal, 110, 130. Hier wurde dessen Zusammensetzung zuerst angegeben.

³⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 1870, 3, 905.

326 Boettger u. Petersen: Ueber einige

1. Angew. 0,3082 Grm., CO₂ 0,6468 Grm., H₂O 0,0840 Grm.
 2. Angew. 0,8915 Grm., 32,9 Cc. feuchtes N bei 10° und 0,751 M.
 Druck.

	Berechnet		Gefunden	
			1	2
C ₁₄ =	168	56,38	56,89	—
H ₆ =	6	2,01	2,36	—
N ₂ =	28	9,40	—	9,90
O ₆ =	96	32,21	—	—
	298	100,00.		

Der Theorie nach sind nicht weniger als 16 isomere Dinitroanthrachinone möglich. Der vorliegende Körper lieferte mehrmals, mehrere von uns untersuchte Derivate desselben leichter mit schmelzendem Aetzkali Alizarin. Wir nennen ihn kurz α Dinitroanthrachinon und bezeichnen die disubstituirten Anthrachinone in der Alizarinstellung ebenfalls mit α , wie der eine von uns bereits an anderem Orte¹⁾ zu thun Gelegenheit nahm.

Zur Darstellung unserer Verbindung wird reines Anthrachinon in einem Uebermaass von englischer Schwefelsäure und conc. Salpetersäure (1,50) — wir wandten gleiche Maasstheile beider Säuren und von diesem Gemenge beiläufig 16 Theile auf 1 Theil Anthrachinon an — unter Erwärmen aufgelöst. Die Verbindung bildet sich leicht, zur vollständigen Ueberführung mag eine Zeit lang bis zum Aufkochen erwärmt werden. Die braungelbe Flüssigkeit wird in eine grössere Menge Wasser geschüttet, wobei der Nitrokörper in hellgelben Flocken sich ausscheidet, ohne Beimischung von Anthrachinon, wenn mit gehöriger Aufmerksamkeit verfahren wurde.

Das α Dinitroanthrachinon ist beinahe unlöslich in Wasser, kaum löslich in Aether, sehr schwer in Weingeist und Benzol, etwas mehr in Chloroform und aus letzteren Lösungsmitteln in kleinen, körnigen, blassgelben mikroskopischen Kryställchen zu erhalten. Die gefällten Flocken stellen nach dem Trocknen ein leichtes blassgelbes Pulver dar, welches einigermassen lichtempfindlich ist. Beim

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 1871, 4, 308.

Stickstoffverbindungen des Anthrachinons. 327

Erhitzen bräunt sich die Verbindung, backt bei etwa 252° zusammen und sublimirt in höherer Temperatur in kleinen gelben bis bräunlichen, gewöhnlich etwas matten, nadel-förmigen Krystallen, wobei aber ein beträchtlicher Theil unter Verkohlung zersetzt wird; bei raschem Erhitzen in der Flamme brennt sie unter Abscheidung von nicht über-mässig viel Kohle ziemlich ruhig ab. Sowohl die aus Lösungsmitteln als auch die durch Sublimation erhaltenen grösseren Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop als monokline Prismen mit domatischen Endflächen, häufig etwas umgebogen, auch sägenförmig aneinander gereiht, kreuzförmig oder zu schwalbenschwanzförmigen Zwillingen verwachsen.

Dieses dinitrirte Anthrachinon verändert sich nicht mit conc. Aetzkali-lösung, beim Schmelzen mit Aetzkali wird aber unter theilweiser Verkohlung eine braune nicht näher untersuchte huminartige Substanz, daneben gewöhnlich eine kleine Menge Alizarin gebildet. Dabei ent-wickelt sich nicht allzuviel Ammoniak, sowie ein Gas, welches einen glimmenden Spahn zu lebhafterem Erglühen veranlasst.

2) α Diamidoanthrachinon $C_{14}H_6(NH_2)_2O_2$.

Dass der so eben besprochene Nitrokörper mit Zink und Salzsäure eine rothe Lösung liefert, führt bereits Fritzsche¹⁾ an. Die Reduction der beiden Nitrogruppen des α Dinitroanthrachinons zu Amidogruppen geht in der That leicht von statten mit Hülfe geeigneter Reductionsmittel. Man kann sich zu dem Ende des Zinns und der Salzsäure bedienen, besser einer alkalischen Auflösung von Zinnoxydul (erhalten durch Eintragen von fein pulverisirtem Zinnchlorür unter starkem Umrühren in ziemlich concentrirte Aetzkali- oder Aetznatronflüssigkeit bis zur eintretenden stärkeren Fällung von Zinnoxydulhydrat und darauf folgende Filtration), oder aber vermittelst einer wässrigen Auflösung von krystallisirtem Natriumsulphydrat,

¹⁾ Diss. Journ. 106, 288.

dem wir in vielen ähnlichen Fällen den Vorzug vor dem Schwefelammonium geben.

Uebergießt man das α Dinitroanthrachinon in einer Porzellanschale mit einer hinreichenden Menge von Zinn-oxydalkali- oder Natriumsulfhydratlösung und erwärmt bis zum Sieden, so wird zuerst eine tief smaragdgrüne, dann blaugrüne Flüssigkeit erzeugt, aus welcher sich bald lebhaft zinnorrothe Flocken ausscheiden. Man unterhält das Sieden noch eine Zeit lang, lässt erkalten, filtrirt und süsst mit kaltem Wasser aus. Die voluminösen Flocken nehmen bei dem Aussüssen allmählich Pulverform an und schrumpfen beim Trocknen zu einer mehr blättrigen Masse noch stärker zusammen. Dieser Körper ist α Diamidoanthrachinon.

Dasselbe ist leicht und ohne starke Verkohlung sublimirbar. Nachdem es nämlich zu einer dunkelkirschrothen, nach dem Erkalten einen grünlichen Oberflächenreflex zeigenden Flüssigkeit geschmolzen, sublimiren prachtvoll granatrothe, feine, oft federartig vereinigte flache Nadeln mit grünlichem Flächenschein, welche sich unter dem Mikroskop als lange rechtwinklige, wahrscheinlich rhombische Krystalle (die beiden verticalen Pinakoide mit der Endfläche) darstellen. Sie schmelzen bei beiläufig 236° , sublimiren aber schon unter dieser Temperatur.

Bei der Analyse wurden die folgenden Werthe gefunden:

1. Angew. 0,4125 Grm. (Pulver), CO_2 1,0610 Grm., H_2O 0,1651 Grm.
2. Angew. 0,2822 Grm. (Pulver), CO_2 0,7304 Grm., H_2O 0,1162 Grm.
3. Angew. 0,3222 Grm. (Krystalle), CO_2 0,8490 Grm., H_2O 0,1278 Grm.
4. Angew. 0,2848 Grm. (Pulver), $(\text{NH}_4)_2 \text{PtCl}_6$ 0,5223 Grm. und Pt 0,2316 Grm.
5. Angew. 0,8420 Grm. (Krystalle), $(\text{NH}_4)_2 \text{PtCl}_6$ 0,6205 Grm. und Pt 0,2785 Grm.

	Berechnet		Gefunden				
			1	2	3	4	5
C_{14}	= 168	70,59	70,15	70,58	71,86	—	—
H_{10}	= 10	4,20	4,44	4,58	4,42	—	—
N_2	= 28	11,76	—	—	—	11,96	11,50
O_2	= 32	13,45	—	—	—	—	—
	328	100,00.					

Das α Diamidoanthrachinon löst sich sehr wenig in Wasser, nicht allzu reichlich in Weingeist, Holzgeist, Aether, Aldehyd, Aceton, etwas mehr in Essigäther, ziemlich reichlich in Chloroform, auch in Glycerin, Benzol, weniger in Schwefelkohlenstoff. Seine Lösungen besitzen eine hyacinth- bis himbeerrothe Farbe. Aus den ätherischen Lösungsmitteln kann es in kleinen Krystallen erhalten werden. Concentrirte Schwefelsäure¹⁾ löst unser Diamid mit braungelber Farbe, beim Verdünnen mit Wasser scheidet es sich wieder unverändert in rothen Flocken aus, verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure lösen nur wenig; aus diesen Lösungen fällt der Körper allmählich wieder pulverig aus. Dieses Amid zeigt überhaupt nur einen schwach basischen Charakter.

Versucht man dasselbe in vollkommen trockenem Zustande in einer Porzellanschale durch Reiben fein zu pulvern, so erweist sich jedes Stäubchen davon so stark elektrisch²⁾ und den Innenwänden der Schaafe anhaftend, dass man nicht im Stande ist, es ohne Verlust daraus wieder zu entfernen.

Beim Verschmelzen der Verbindung mit ätzendem Alkali werden beträchtliche Mengen von Alizarin erzeugt.

3) Verhalten des α Diamidoanthrachinons gegen salpetrige Säure.

In mehrfacher Hinsicht musste es von Interesse erscheinen, unser Diamidoanthrachinon zu azotiren, namentlich deshalb, weil in der Anthracenreihe noch kein Azoderivat bekannt ist, ferner weil Azoverbindungen von Diamiden überhaupt noch wenig untersucht sind, besonders aber auch deswegen, weil vermuthet werden durfte, dass ein azotirter Abkömmling eines disubstituirtten Anthrachinons in der Alizarinstellung leicht und reichlich Alizarin zu liefern im Stande sein würde.

¹⁾ Conc. Salzsäure und Salpetersäure sind nicht so gute Lösungsmittel.

²⁾ Auch andere Körper der Anthracengruppe werden beim Reiben stark elektrisch, z. B. das Anthrachinon.

In saurer, wässriger Lösung erschien die Azotirung des Amides wegen seiner geringen Auflöslichkeit in verdünnten Säuren unthunlich, auch eine concentrirte saure Lösung führte nicht zum Ziele. Wir gingen zunächst zum Alkohol über.

Leitet man in die alkoholische Auflösung des α Diamidoanthrachinons einen Strom salpetriger Säure ein, so geht die hyacinthrothe Farbe der Flüssigkeit unter Abscheidung einzelner brauner Flocken bald in eine violette über, bei längerem Einleiten färbt sich die Flüssigkeit bräunlichgelb; auf Wasserzusatz fallen dann hellgelbe Flocken, die nichts anderes sind, als regenerirtes Anthrachinon, Antheile des Diamides enthaltend, wenn die salpetrige Säure nicht lange genug eingeleitet worden, dann auch röthlich gelb mit Wasser fallend. Eine ansehnliche Menge des hellgelben flockigen Niederschlages wurde der Sublimation unterworfen und die erhaltenen hellgelben Nadeln sowohl ihren äusseren Eigenschaften gemäss, als auch durch die Analyse als Anthrachinon befunden. Erhalten 80,02 p.C. Kohlenstoff und 3,91 p.C. Wasserstoff; berechnet 80,77 und 3,85 p.C.

Ein besseres Resultat erzielte man beim Einleiten der salpetrigen Säure in die Auflösung des α Diamidoanthrachinons in Aether, welches Lösungsmittel jedoch keine grossen Mengen des Amides aufzunehmen im Stande ist. In kürzester Zeit scheidet sich bei dieser Operation eine dem angewandten Amid entsprechende Menge eines zarten bräunlich violetten Pulvers aus, welches mit Aether gewaschen und rasch an der Luft, eventuell noch im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom getrocknet, der Analyse unterworfen wurde.

1. Angew. 0,3082 Grm., CO_2 0,6403 Grm., H_2O 0,0790 Grm.
2. Angew. 0,3715 Grm., CO_2 0,7607 Grm., H_2O 0,0921 Grm.
3. Angew. 0,2362 Grm., 38,7 Cc. feuchtes N bei 10° und 0,759 M. Druck.

Die gefundenen Werthe passen gut auf die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4$.

	Berechnet		Gefunden		
			1	2	3
C ₁₄ =	188	56,76	56,66	55,84	—
H ₃ =	8	2,70	2,84	2,78	—
N ₄ =	56	18,92	—	—	19,86
O ₄ =	64	21,62	—	—	—
	296	100,00.			

Das analysirte Product war merkwürdiger Weise nicht nur in Weingeist, sondern schon in kaltem Wasser mit prachtvoll roth violetter Farbe ziemlich leicht auflöslich, dasjenige von einer anderen Darstellung bei etwas längerer Einwirkung der salpetrigen Säure jedoch nicht mehr ganz in Wasser löslich.

Auch durch Einleiten von salpetriger Säure in die Auflösung des α Diamidoanthrachinons in Essigäther wird dieser azotirte Abkömmling ausgeschieden, das erhaltene Product war ebenfalls ziemlich vollständig in kaltem Wasser auflöslich. Nach den Analysen

1. Angew. 0,3255 Grm., CO₂ 0,6373 Grm., H₂O 0,0798 Grm.;
2. Angew. 0,2785 Grm., CO₂ 0,5526 Grm., H₂O 0,0768 Grm.;
3. Angew. 0,2585 Grm., 44,7 Cc. feuchtes N bei 8° C. und 0,768 Mm. Druck

enthielt dasselbe

	1	2	3
C	59,39	54,12	—
H	2,72	3,06	—
N	—	—	20,22

Reichlicher als von den beiden vorgenannten Lösungsmitteln wird das α Diamidoanthrachinon von Chloroform aufgenommen. Aus dieser Auflösung schied salpetrige Säure einen braunen Niederschlag ab, welcher in Wasser (sich schon damit unter schwacher Gasentwicklung langsam verändernd) fast ganz unlöslich, in Weingeist zum Theil mit hellbrauner Farbe löslich war und bei der Analyse Zahlen ergab, welche am Besten auf C₁₄H₅N₆O₆ zu beziehen sind.

1. Angew. 0,2916 Grm., CO₂ 0,4940 Grm., H₂O 0,0570 Grm.
2. Angew. 0,2780 Grm., CO₂ 0,4765 Grm., H₂O 0,0567 Grm.
3. Angew. 0,2730 Grm., 51,8 Cc. feuchtes N bei 15° und 0,759 M. Druck.

332 Boettger u. Petersen: Ueber einige

	Berechnet		Gefunden		
			1	2	3
C ₁₄ =	168	47,46	46,83	46,75	—
H ₆ =	6	1,70	2,16	2,26	—
N ₆ =	84	23,72	—	—	22,18
O ₆ =	96	27,12	—	—	—
	354	100,00.			

Wird die wässrige (oder alkoholische) schön violette Auflösung des ersten Azokörpers gekocht oder nur eine Zeit lang in der Kälte stehen gelassen, so fällt unter Entfärbung neben einem nicht näher untersuchten braunen Zersetzungsproduct regenerirtes Diamid in rothen Flocken aus, ohne merkliche Stickstoffentwicklung; Kali färbt die violette Lösung sofort röthlich braun und bald scheiden sich röthlich braune Flocken aus, welche ebenfalls Diamid enthalten. Beim Uebergiessen mit Aetzkali erfolgt Braunfärbung und mässige Gasentwicklung, letztere ist bei dem aus Chloroform erhaltenen Producte von der Zusammensetzung C₁₄H₆N₆O₆ weit heftiger, dasselbe entwickelt auch beim Stehen an der Luft oder im geschlossenen Gefässe fortwährend salpetrige Dämpfe, weshalb selbst die mit frisch vorbereitetem Material ausgeführte Analyse offenbar den unserer Formel entsprechenden Stickstoff nicht ganz liefern konnte. Beide Azokörper, namentlich der zweite, sind ziemlich leicht veränderlich, bilden sich auch leicht neben einander, woraus sich die etwas abweichenden Zahlen der Analysen von verschiedenen Darstellungen wohl erklären.

Der am reinsten aus Aether erhaltene Körper C₁₄H₆N₄O₄ ist offenbar ein nur theilweise azotirtes Amid und wird, unter Berücksichtigung der leichten Rückbildung in den Mutterkörper schon durch Wasser, wohl am besten als α Dinitrosoamidoanthrachinon C₁₄H₆ (N $\begin{matrix} \text{NO} \\ \text{H} \end{matrix}$)₂O₂ aufgefasst¹⁾, kann auch als α Dioximidoamidoanthrachinon C₁₄H₆(N $\begin{matrix} \text{HN} \\ \text{O} \end{matrix}$)₂O₂ oder als α Tetraazoanthrachinon-

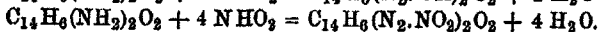
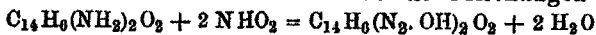
¹⁾ C₁₄H₆ (N $\begin{matrix} \text{NO} \\ \text{H} \end{matrix}$)₂ + 2 H₂O = C₁₄H₆(N H₂)₂ + 2 N H O₂.

Stickstoffverbindungen des Anthrachinons. 333

hydrat $C_{14}H_6(N_2OH)_2O_2$ betrachtet werden. Beim Erwärmen (68° beobachtet) zerlegt es sich plötzlich unter schwacher Verpuffung und reichlicher Ausscheidung von voluminöser Kohle.

Der zweite, aus Chloroform fast rein erhaltene, beim Erwärmen noch etwas heftiger explodirende, bei längerer Einwirkung der salpetrigen Säure auch neben dem ersten gebildete Abkömmling $C_{14}H_6N_6O_6$ ist stärker azotirt, und wird in Uebereinstimmung mit der beobachteten Abgabe von salpetrigen Dämpfen als α Tetraazoanthrachinon-nitrit $C_{14}H_6(N_2.NO_2)_2O_2$ formulirt werden dürfen.

Die Bildung der beiden Azoderivate des α Diamidoanthrachinons lässt sich dann durch die Gleichungen



ausdrücken.

Der Stickstoff dieser Azokörper ist fester gehalten, als bei ähnlichen Verbindungen des Benzols und Phenols, denn beide liefern nicht mit Wasser und wässrigen Alkalien, wohl aber mit schmelzendem Aetzkali oder einer sehr conc. Lösung des letzteren unter starkem Aufschäumen verhältnissmässig reichlich das entsprechende Dihydroxyolat, d. i. Alizarin. Beim Kochen mit Weingeist und Salpetersäure entsteht neben anderen Zersetzungsproducten mehr oder weniger Anthrachinon.¹⁾

Beim Einleiten eines kräftigen Stromes salpetriger Säure in die Auflösung unseres Diamides in Essigäther fand einmal die Ausscheidung eines braunen, harzigen stickstoffreichen Körpers statt, welcher schon beim Reiben unter Ausscheidung von viel voluminöser Kohle heftig explodirte. Bei der Verbrennung, welche indessen auch bei grosser Vertheilung der Substanz etwas stürmisch erfolgte, wurden Zahlen erhalten, welche auf α Tetraazoanthrachinonnitrat $C_{14}H_6(N_2.NO_3)_2O_2$ nicht unpassend erscheinen.

¹⁾ In solchem sublimirtem Material wurde gefunden 79,49 C und 4,14 H, statt 80,77 und 3,86. Bei ungenügender Oxydation ist neben Anthrachinon auch rückgebildetes Diamid vorhanden.

	Gefunden		Berechnet
	1	2	
C	48,22	44,77	48,52
H	1,87	2,02	1,56

4) Verhalten des α Dinitroanthrachinons gegen conc. Schwefelsäure.

Bei Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf unser Dinitroanthrachinon in der Wärme entsteht ein eigenthümlicher violetter Farbstoff in reichlicher Menge. Zu dem Ende wird das α Dinitroanthrachinon in einem Uebermaass (16—18 Th.) englischer Schwefelsäure unter Erwärmen aufgelöst. Bei ungefähr 200° beginnt eine nicht zu starke Entwicklung von schwefliger Säure, dabei wird die Anfangs gelbbraune Flüssigkeit tief braunroth. Die Reaction wird nun etwas heftiger, man entfernt daher eine Zeit lang die Wärmequelle, erwärmt dann aber langsam weiter, bis die Flüssigkeit zur Ruhe gekommen ist und die schwellige Säure sich zu entwickeln aufgehört hat.

Man lässt die Masse sich etwas abkühlen und schüttet sie dann in kaltes Wasser, wäscht die ausgefallenen dunkelbraunrothen Flocken sehr gut mit Wasser aus, löst in verdünnter Kalilauge (oder Ammon), füllt die tief blauviolette Flüssigkeit wieder mit Schwefelsäure oder Salzsäure, wiederholt diese Operation noch ein oder zwei Mal, nimmt zuletzt in Weingeist auf und lässt die weingeistige Auflösung verdunsten. Hierbei scheidet sich der Farbstoff in dunkelvioletten, körnigen Aggregaten oder in violettbraunen, metallisch glänzenden Krusten ab. Bei diesem Reinigungsverfahren bleibt eine gewisse Menge schwarzer Materie und auch etwas in verdünnten Alkalien schwer löslichen Farbstoffes, der in conc. Alkali sich mit noch mehr blauer Farbe löst, zurück.

Derselbe Farbstoff kann, wenn auch nicht so leicht rein, aus Anthrachinon direkt erhalten werden, wenn man dasselbe mit einem Uebermaass von englischer Schwefelsäure (16—18 Th.) und wenig Salpetersäure (1 Th.) in der Wärme behandelt, eine Reaction, welche H. Gutzkow im

Stickstoffverbindungen des Anthrachinons. 335

Laboratorium des einen von uns schon vor längerer Zeit beobachtete, deren neuerdings auch die Herren Graebe und Liebermann Erwähnung thaten.

Dieser eigenthümliche Körper ist ein wenig mit pfirsichblüthrother Farbe in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Essigäther, Chloroform, Glycerin, schwerer in Benzol mit prachtvoll rothvioletter Farbe auflöslich; er scheidet sich aus diesen Auflösungen beim langsamen Verdunsten krystallinisch körnig violettroth, beim schnelleren Verdampfen, namentlich aus Weingeist in violettbraunen, wie gewisse Goldkäfer metallisch glänzenden Krusten ab. Concentrirte Essigsäure löst ihn mit schön fuchsinrother, conc. Schwefelsäure mit tief hyacinthrother, Alkalien, auch Ammoniak (weniger lebhaft), mit violettblauer Farbe. Er färbt Baumwolle auch ohne Beize violett. Bei der Behandlung mit Zink und Schwefelsäure oder anderen Reductionsmitteln tritt allmählich Roth- oder Braunfärbung ein.

Beim Erhitzen schmilzt der Körper zu einer violettrothen Flüssigkeit, darauf verbreiten sich rothviolette, eigenthümlich riechende, indigoartige Dämpfe; aber nur ein kleiner Theil sublimirt violettroth krystallinisch, das Meiste verkohlt bei der Sublimation. Mit schmelzendem Alkali oder schon mit conc. Alkalilösung entwickelt sich unter Aufblähen reichlich Ammoniak; die Masse bleibt lange violettblau, scheint aber kein Alizarin zu enthalten¹⁾.

Das zur Analyse verwendete Material verschiedener Darstellungen wurde bis zum constanten Gewichte zwischen 100 und 120° getrocknet.

1. Angew. 0,3895 Grm., CO₂ 0,7779 Grm., H₂O 0,1122 Grm.
2. Angew. 0,3154 Grm., CO₂ 0,7255 Grm., H₂O 0,1020 Grm.
3. Angew. 0,3255 Grm., CO₂ 0,7300 Grm., H₂O 0,0910 Grm.
4. Angew. 0,3193 Grm., 30 Cc. feuchtes N bei 10° und 0,755 M. Druck.

¹⁾ Dahingegen hat der eine von uns aus einem vermittelt salpetriger Säure erhaltenen Zersetzungsproduct dieses violetten Farbkörpers Alizarin gewonnen. S. Ber. Berl. chem. Ges. 1871, 4, 801.

5. Angew. 0,2888 Grm., 26,4 Co. feuchtes N bei 6° und 0,757 M. Druck.

6. Eine Stickstoffbestimmung mit Natronkalk ergab 9,53 p.C. N.

Vorstehende Zahlen passen gut auf die Formel $C_{14}H_8N_2O_4$.

	Berechnet		Gefunden					
			1	2	3	4	5	6
C_{14} =	168	62,68	62,50	62,51	61,17	—	—	—
H_8 =	8	3,00	3,65	3,59	3,10	—	—	—
N_2 =	28	10,44	—	—	—	11,16	10,65	9,53
O_4 =	64	23,88	—	—	—	—	—	—
		268.						

Der eine von uns, welcher mit dem Studium dieses Anthracenabkömmlings noch beschäftigt ist, hat in-
zwischen¹⁾ aus gewissen Zersetzungsproducten desselben
den Schluss gezogen, dass seine Constitution am wahr-
scheinlichsten die eines Diimidodihydroxylanthrachinons
oder eines Diimidoalizarins ist.

Auf gewisse Bemerkungen des Herrn C. Lieber-
mann²⁾, bezüglich unserer ersten Publikation über vor-
beschriebene Verbindungen, sind wir absichtlich nicht
näher eingegangen, verfehlen jedoch nicht gegenüber
Herrn Liebermann ausdrücklich zu bestätigen, dass die
betreffenden disubstituirten Anthrachinone in der Kali-
schmelze leicht Alizarin liefern. Analysen solehen, natür-
lich gehörig gereinigten Alizarins haben wir mehrfach
ausgeführt; zwei von einem Präparat aus dem ersten
Azokörper mögen hier einen Platz finden.

1. Angew. 0,2796 Grm. (gefällt, bei 110–120° ausgetrocknet),

CO_2 0,7220 Grm.

H_2O 0,0894 "

2. Angew. 0,2230 Grm. (sublimirt),

CO_2 0,5734 Grm.

H_2O 0,0701 "

	Gefunden			
		1	2	
C_{14} =	168	70,00	70,42	70,13
H_8 =	8	3,33	3,55	3,49
O_4 =	64	26,67		
		240	100,00.	

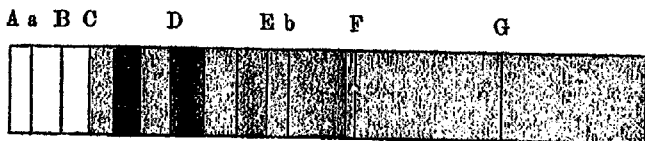
¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 1871, 4, 301.

²⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 1871, 4, 230.

Stickstoffverbindungen des Anthrachinons. 337

Wir haben auch das Absorptions-Spectrum unseres Alizarins mit demjenigen anderer künstlicher Alizarine (von Meister, Lucius und Brüning in Höchst und von Gessert in Elberfeld) und des natürlichen verglichen und die genaueste Uebereinstimmung gefunden.

Das von einem Spiegel reflectirte Sonnenlicht wurde bei dem Versuch durch eine Cylinderlinse auf den Spalt des Spectroskops concentrirt, nachdem es, der Vorschrift von Stokes entsprechend, eine sehr verdünnte Auflösung von Alizarin in kalischem Alkohol passirt hatte. Da wir die Zeichnung von Perkin¹⁾ nicht ganz genügend finden, so lassen wir des allgemeineren Interesses wegen das von uns beobachtete Absorptionsspectrum in graphischer Darstellung folgen.



Nur im Roth, beiläufig von Linie A bis C findet keine Absorption statt, die Lichtintensität von A bis C ist daher subjectiv stärker geworden, am grössten ist sie zwischen B und C. Die in unserem Sonnenspectrum kaum zu erkennende Linie A erscheint im Absorptionsspectrum des Alizarins sehr kräftig. Den neueren Beobachtungen von Kundt und Christiansen bei Fuchsin, Kaliumpermanaganat u. a. gemäss, glauben wir die Ansicht Kundt's auch hier vertreten zu sollen, indem wir annehmen, dass die Wellenlängen der nicht absorbirten rothen Lichtstrahlen, durch die in der Nähe statt findende Absorption beeinflusst, verkürzt werden und die Linie A deshalb viel deutlicher für das Auge hervortritt. Das Absorptionsband hinter D ist etwa $\frac{1}{3}$ breiter, aber nicht ganz so dunkel wie das bei C. Auch wir beobachteten vor E ein schwaches

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 158, 319.

Absorptionsband, vor F endlich eine sehr schwache, in der allgemeinen Dunkelheit sich verlierende Schattirung.

Frankfurt a. M., im October 1871.

Unserer „Notiz über künstliches Alizarin“ im letzten Hefte der Berichte der Berl. chem. Ges. S. 778 hat Herr C. Liebermann abermals einen Nachruf gewidmet, wie eine „Anmerkung“ zu unserer Mittheilung uns wissen lässt. Wenn nun in dieser Anmerkung auch zwischen den Zeilen gelesen wird, dass man die von uns behauptete Bildung von Alizarin zugiebt, so werden wir durch jene Bemerkungen doch genöthigt, uns noch einmal zu äussern. Wir halten dafür, dass mit einem Körper von 65,9 p.C. Kohlenstoff und violetter Reaction bei Behandlung mit conc. Schwefelsäure, den Liebermann aus der Kalischnmelze des α Diamidoanthrachinons erhalten haben will, nichts Bestimmtes gesagt ist, im Gegentheil wird man sogar zu glauben geneigt, Liebermann habe etwas Unreines unter Händen gehabt.

Wir wiederholen noch einmal: Bei Behandlung des α Diamidoanthrachinons oder noch besser eines azotirten Derivates desselben mit Kalihydrat und wenig Wasser entsteht schon bei mässigem Erhitzen reichlich Alizarin, welches sich auch gegen conc. Schwefelsäure wie gewöhnliches Alizarin verhält, d. h. nicht mit violetter, sondern mit gelbrother bis himbeerrother Farbe sich darin auflöst, wovon sich Jedermann bei uns überzeugen kann. Reines α Diamidoanthrachinon wird mit nur wenig ins Bräunliche neigender gelber Farbe von conc. Schwefelsäure aufgenommen.

Frankfurt a. M., 8. November 1871.

Ueber die aus Glasflüssen krystallisirenden Zinn- und Titanverbindungen;

von

Gustav Wunder.

I. Zinnverbindungen.

Vor Kurzem habe ich (dies Journal [2] 2, 206) dreierlei Krystalle beschrieben, die entstehen, wenn man Zinnsäure in schmelzendem Borax, in Phosphorsalzglas oder in einem Gemische beider auflöst. Eine zur Ausführung von Analysen ausreichende Menge derselben lag mir damals nicht vor, doch glaubte ich sie für Zinnsäurekrystalle halten zu dürfen, da ihre Formen einerseits mit den am Zinnstein und Rutil, andererseits mit den am Anatas auftretenden vollkommen übereinstimmen und da überdies ein vollständiger Isomorphismus zwischen den von G. Rose in Glasflüssen beobachteten, krystallisirten Titanverbindungen und den von mir auf analogem Wege dargestellten Zinnverbindungen nachweisbar war; erstere aber waren von Rose als Titansäurekrystalle bestimmt worden.

Trotzdem hielt ich es für nöthig, die Richtigkeit dieser Bestimmungen durch die Analyse zu controliren, und so mehr, da A. Knop¹⁾ veröffentlichte, dass der vermeintliche, künstliche Anatas Rose's phosphorsaures Titan und mir brieflich mittheilte, dass auch meine vermeintliche, aus schmelzendem Phosphorsalzglas krystallisirte Zinnsäure Phosphorsäure enthalte.

habe daher zunächst die fraglichen Zinnverbindungen in grösseren Mengen dargestellt und analysirt. In Folgendem theile ich die Ergebnisse meiner Analysen mit, sowie einige fernere Beobachtungen, welche die in grösserem Maassstabe ausgeführte Darstellung der Verbindungen zu machen gestattete.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 157, 363.

Die aus schmelzendem Borax krystallisirende, in den Formen des Zinnstein auftretende Zinnverbindung, welche ich l. c. S. 207 näher beschrieben habe, wurde analysirt wie folgt:

Die durch wiederholte Behandlung mit warmer Salzsäure von Borax befreiten Krystalle wurden mit einem überschüssigen Gemenge von kohlensaurem Natron und Schwefel im Porzellantiiegel geglüht; die geschmolzene Masse wurde mit Wasser behandelt, eine Spur ungelöst bleibenden Schwefeleisens abfiltrirt und darauf die klare Lösung durch Salzsäure schwach angesäuert. Das sich ausscheidende Schwefelzinn stimmte bis auf eine Differenz von wenigen Milligrammen mit dem Gewichte der angewendeten Substanz überein. Die aus schmelzendem Borax sich ausscheidenden tetragonalen Krystalle sind also in der That Zinnsäurekrystalle.

In der angeführten Abhandlung habe ich ferner mitgetheilt, dass man durch Auflösen von Zinnsäure in schmelzenden Gemengen von Borax und Phosphorsalzglas unter näher bezeichneten Umständen tetragonale Pyramiden mit denselben Winkeln erhält, welche an dem Anatas auftreten. Ich nahm an, dass auch diese Krystalle Zinnsäurekrystalle seien; diese Annahme hat sich als unrichtig erwiesen. Meine weiter unten mitgetheilten Analysen ergaben, dass sie ein phosphorsaures Zinn-Natrium sind, dem die Formel $\text{SnNa}_2(\text{PO}_4)_2$ zukommt.

Endlich habe ich angegeben, dass man durch Zusammenschmelzen von Zinnsäure mit blossem Phosphorsalzglas Krystalle erhält, die ich nach ihrem Erscheinen unter dem Mikroskop für reguläre Würfel gehalten haben würde, wenn sie sich nicht zwischen den Nicols als doppeltbrechend erwiesen hätten. Ich führte jedoch zugleich an, dass bisweilen beim Auflösen von Zinnsäure im blossen Phosphorsalzglas statt der würfelförmlichen Krystalle oder neben ihnen die vorher erwähnten, anatasähnlichen, tetragonalen Pyramiden erscheinen. Dieses Auftreten der beiderlei Krystalle unter anscheinend gleichen Umständen veranlasste mich zu der Annahme, dass sie

krystallisirenden Zinn- und Titanverbindungen. 341

verschiedene Formen einer und derselben chemischen Verbindung seien und ich glaubte die würfelähnlichen Krystalle als Combinationen tetragonaler Prismen mit dem Pinakoid auffassen zu dürfen. Die Analyse derselben ergab jedoch, dass sie eine von der der Pyramiden abweichende Zusammensetzung haben und zwar entsprechend der Formel $\text{Sn}_2\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ zusammengesetzt sind. Da ich bei den Versuchen, die würfelähnlichen Krystalle in grösseren, zur quantitativen Analyse ausreichenden Mengen darzustellen, auch grössere Krystalle erhielt, so konnte ich jetzt auch sicher beobachten, dass diese würfelähnlichen Krystalle keine wirklichen Würfel sind. Die Begrenzungsflächen derselben erschienen nicht mehr als Quadrat; vielmehr ergaben allerdings nur unter dem Mikroskope vorgenommene Messungen, dass die Winkel der Begrenzungsflächen um etwas mehr als 2° von einem Rechten abwichen. Die grösseren Krystalle präsentirten sich deutlich als von dem Würfel allerdings nur wenig abweichende Rhomboëder. Diese Beobachtung fand übrigens in doppelter Weise eine Bestätigung, denn erstens fanden sich einige Male neben den würfelähnlichen Krystallen der Zinnverbindung vollkommen regelmässige, sechsseitige Tafeln vor, die sich bei horizontaler Lage in polarisirtem Licht völlig indifferent erwiesen, folglich als eine Combination des Rhomboëders mit dem Pinakoid anzusehen waren; und zweitens wiederholten sich die obigen Beobachtungen, als ich durch Zusammenschmelzen von Phosphorsalzglas mit Titansäure die entsprechende Titanverbindung in grösseren Mengen herzustellen suchte, nur mit dem Unterschiede, dass ich hier weit grössere Krystallindividuen erhielt, an welchen die rhomboëdrische Form durch Messungen mittelst des Reflexionsgoniometers nachgewiesen werden konnte (siehe unten).

Die bereits erwähnte Thatsache, dass die in würfelähnlichen Rhomboëdern krystallisirende Zinnverbindung bisweilen gleichzeitig mit der in tetragonalen Pyramiden krystallisirenden auftritt, konnte leicht veranlassen, dass ein Gemenge der beiden Krystalle zur Analyse verwendet

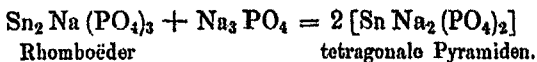
wurde; und unter Umständen würde sich dieser Uebelstand auch bei einer mikroskopischen Prüfung der zu analysirenden Proben der Wahrnehmung entzogen haben; dann nämlich, wenn die zu analysirende Substanz neben grösseren Krystallen auch kleinere enthielt, über deren Form auch die mikroskopische Prüfung keinen sicheren Aufschluss mehr gewährt. Ich sah mich daher einerseits veranlasst, nur Proben zu analysiren, welche frei waren von sehr kleinen, unter dem Mikroskop nicht mehr deutlich erkennbaren Krystallen (wenn solche vorhanden waren, wurden sie durch Abschlämmen entfernt), und andererseits suchte ich vor Allem genauer zu erörtern, welche Umstände die Entstehung der einen und der anderen Zinnverbindung begünstigen.

Mehrfache in letzterer Absicht vorgenommene Versuche ergaben, dass beim Zusammenschmelzen von Phosphorsalzglas mit Zinnsäure die tetragonalen Pyramiden entstanden, wenn die Zinnsäure in relativ grösserer Menge verwendet wurde und somit ein längeres und stärkeres Erhitzen erforderlich war, um sie vollständig in Lösung überzuführen; ferner dass Zusatz von Boraxglas zur Schmelze die Entstehung der Pyramiden begünstige. Nun habe ich bereits früher¹⁾ nachgewiesen, dass Phosphorsalzglas bei hoher Temperatur unter Verlust von Phosphorsäure theilweise in Pyro- und C-phosphat des Natriums übergeführt wird, und dass ein Boraxzusatz zur Phosphorsalzperle die Entstehung von C-phosphat in derselben begünstigt. Auch der vermehrte Zusatz von Zinnsäure zur Schmelze muss den Gehalt an C-phosphat in derselben erhöhen. Hiernach war zu schliessen, dass die Entstehung der Pyramiden durch das Vorhandensein einer reichlicheren Menge basisch c-phosphorsauren Natriums in der Schmelze bedingt sei. Der directe Versuch bestätigte dies. In einer Schmelze, welche die rhomboëdrischen Krystalle lieferte, bildeten sich nach Zusatz von etwas basisch c-phosphorsauerm Natrium sofort die tetragonalen Pyra-

¹⁾ Dies Journal [2] 1, 461.

krystallisirenden Zinn- und Titanverbindungen. 343

miden. Diese Ueberführung der rhomboëdrisch krystallisirenden Zinnverbindung in die in tetragonalen Pyramiden krystallisirende erklärte sich sehr wohl, nachdem die Analysen beider ausgeführt waren. Sie wird ausgedrückt durch die Gleichung:



Umgekehrt schieden sich aus einer Schmelze, die vorher die Pyramiden gab, nach Zusatz von glasiger Phosphorsäure oder von metaphosphorsaurem Natrium, nur noch Rhomboëder aus. In diesem Falle mag der zugebrachte Ueberschuss des metaphosphorsauren Natriums unter Bildung von pyrophosphorsaurem Natrium eine Abspaltung des c-phosphorsauren Natriums von der tetragonal krystallisirenden Verbindung bewirken



Hiernach war es leicht, auf Entstehung nur der einen oder der anderen Verbindung hinzuwirken.

Noch sei bemerkt, dass ich, um völlig reine Substanzen zur Analyse zu verwenden, bei der Darstellung derselben stets noch folgende Vorsichtsmaassregel befolgte. Das Gemisch von Glasfluss mit Metalloxyd wurde im Platin-tiegel erhitzt, bis letzteres anscheinend klar aufgelöst war, und darnach noch einige Zeit bei ziemlich hoher Temperatur unter ruhigem Stehen im Fluss erhalten, so dass, ohne dass die Krystallisation begann, etwaige ungelöste Theilchen des Oxyds sich zu Boden setzten. Hiernach wurde nur der obere Theil der Schmelze völlig klar in einen anderen Platintiegel übergegossen und in diesem die Krystallisation bei erniedrigter Temperatur eingeleitet. So war ich sicher, alle etwa ungelöst gebliebene Zinnsäure im ersten Tiegel zurück zu behalten und eine Verunreinigung der Krystalle durch dieselbe zu verhindern.

Diejenigen Schmelzen, in welchem das Mikroskop nur Schmelzen einer Art erkennen liess, wurden bis zur vollständigen Entfernung des Phosphorsalzglases mit warmer

344 Wunder: Ueber die aus Glasflüssen

Salzsäure behandelt, und die rückständig bleibenden völlig klaren, scharf begrenzten, nicht im geringsten angegriffen erscheinenden Krystalle wurden, nachdem sie, wenn nöthig, durch Schlämmen von allen feineren Partien befreit waren, der Analyse unterworfen wie folgt: Gegen 1 Grm. der Substanz wurde mit überschüssigem, reinem kohlensaurem Natron geschmolzen. Die geschmolzene Masse wurde mit Salzsäure in geringem Ueberschuss versetzt. Nach beendigter Entwicklung der Kohlensäure wurde Ammoniumsulfhydrat im Ueberschuss zugegeben. Die Entstehung einer völlig klaren Lösung bewies die Vollständigkeit der Aufschliessung, nur einige Male war eine kaum wägbare Spur ungelöst bleibenden Schwefeleisens abzufiltriren. Aus der klaren Lösung ward das Zinn als Zinnsulfid durch Salzsäurezusatz abgeschieden und nach der Ueberführung in Zinnsäure als solche gewogen, während aus dem Filtrat vom Zinnsulfid die Phosphorsäure mittelst Magnesiumsalz in der gewöhnlichen Weise niedergeschlagen wurde. Behufs der Natriumbestimmung wurde eine andere Quantität der Substanz mit überschüssigem Barythydrat geschmolzen, die Masse in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung zur Abscheidung des gelösten Zinnphosphats und des Baryts mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak versetzt. Die vom entstehenden Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wurde zur Trockne gebracht, der Rückstand durch Glühen von Salmiak befreit, wobei etwa noch vorhandene, geringe Mengen von Zinn mit verflüchtigt werden mussten. Schliesslich wurde das vorhandene Natrium als Chlornatrium gewogen. Ich habe nie verabsäumt, das letztere, nachdem es gewogen, auf seine Reinheit zu prüfen. Die Ergebnisse waren folgende:

Pyramiden, entsprechend der Formel $\text{SnNa}_2(\text{PO}_4)_2$

	berechnet		gefunden	
SnO_2	42,37		42,29	42,1
P_2O_5	40,11		40,57	40,9
Na_2O	17,51		17,28	16,6
	99,99		100,14	99,6

krystallisirenden Zinn- und Titanverbindungen. 345

Rhomboëder, entsprechend der Formel $\text{Sn}_2\text{Na}(\text{PO}_4)_3$

	berechnet	gefunden		
SnO_2	54,82	53,72	53,6	53,4
P_2O_5	39,44	39,80	40,4	
Na_2O	5,74	6,56		
	100,00	100,08.		

Zu jeder Analyse wurden Producte von anderer Darstellung verwendet. Es ist daher gewiss nicht einem Zufall zuzuschreiben, dass der Zinngehalt durchgängig etwas zu niedrig, der Phosphorsäuregehalt durchgängig etwas zu hoch gefunden wurde; dies ist vielmehr dadurch bedingt, dass die Salze aus schmelzendem Phosphorsalzglas auskrystallisirt waren.

Ich war eben im Begriff, diese meine Beobachtungen mitzuthellen, als ich davon Kenntniss erhielt, dass mittlerweile auch A. Knop¹⁾ die früher von mir nur in ihren morphologischen Eigenschaften näher beschriebenen Zinnverbindungen der quantitativen Analyse unterworfen hatte.

Den von Knop constatirten Phosphorsäuregehalt der aus Phosphorsalzglas ausgeschiedenen Krystalle habe ich bestätigt gefunden, im übrigen aber weichen die Ergebnisse unserer Analysen wesentlich von einander ab. A. Knop hat zwar in den Pyramiden einen Natriumgehalt nachgewiesen, scheint denselben aber für unwesentlich zu halten, indem er das in tetragonalen Pyramiden krystallisirende Salz für zweibasisch phosphorsaure Zinnsäure von der Formel $2\text{SnO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$, das rhomboëdrische, welches er als kubisches bezeichnet, für einbasisch phosphorsaure Zinnsäure von der Formel $\text{SnO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ erklärt.

Angesichts dieser Differenzen sah ich mich veranlasst, die fraglichen Salze aufs Neue darzustellen und aufs Neue zu analysiren, fand aber allenthalben meine früheren Beobachtungen bestätigt, zufolge deren beide Verbindungen C-phosphate sind, und zwar Natrium-Zinnphosphate von den angegebenen Formeln. Meiner Ansicht nach haben die Meta- und Pyrophosphate des Zinns, wenn solche sich

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 159, 36.

beim Zusammenschmelzen von Phosphorsalzglas mit dem Oxyd überhaupt bilden sollten, keine Neigung zu krystallisiren und werden bei Behandlung der Schmelze mit Säuren gelöst oder zersetzt.

Ich habe mir natürlich die Frage vorlegen müssen, wodurch die Abweichungen in den Ergebnissen meiner Analysen und den Knop'schen veranlasst sein möchten. Dass Knop dieselben Krystalle und dieselben Verbindungen erhielt, die ich beschrieben habe, ist mir unzweifelhaft. A. Knop fand durch seine Winkelmessungen an den tetragonalen Pyramiden die von mir gemachten Angaben vollkommen bestätigt und dies bürgt für die Identität der uns vorliegenden Pyramiden. Dass Knop's kubische Krystalle mit meinen Rhomboëdern identisch sind, erscheint mir ebenfalls zweifellos, denn ich wurde mir über die geringe Abweichung der Krystalle von der Würfel-form erst völlig klar, als ich sie mit einer Kantenlänge von circa $\frac{1}{20}$ Millimeter erhielt, während Knop die Seitenlänge seiner kubischen Krystalle zu $\frac{1}{350}$ Millimeter im Durchschnitt angiebt. Der Schwerpunkt der Aufgabe schien mir in der vollständigen Trennung der zweierlei Verbindungen und in der Fernhaltung alles überschüssigen Zinnoxys zu liegen, welche zwei Momente ich allerdings mit aller Sorgfalt in Obacht genommen habe. A. Knop giebt an, dass er seine Präparate durch einen Schlamm-process in Partien von verschiedenem Korn zerlegte und dass er die grösseren Krystalle zur Bestimmung der Form und den optischen Eigenschaften, die Partien von mittlerem, feinem und feinstem Korn aber zur Analyse verwendete. Ich habe bereits erörtert, warum ich es für nöthig hielt, nur die grösseren Krystalle der Analyse zu unterwerfen. Da Knop aus den Ergebnissen seiner ersten Analysen eine einfache Formel nicht ableiten konnte, suchte er seine Krystalle durch Schmelzen mit glasiger Phosphorsäure zu reinigen. Hierbei mussten die vorliegenden Verbindungen mindestens eine beginnende Zersetzung erleiden. Knop sagt selbst, dass die Krystalle nach dieser Behandlung an Ecken und Kanten abgerundet erschienen.

2. Titanverbindungen.

Die würfelfähnlichen Krystalle, welche man beim Zusammenschmelzen von Titansäure mit Phosphorsalzglas erhält, sind nach G. Rose¹⁾ quadratische Tafeln. Knop wies darauf hin, dass sie zwischen gekreuzten Nicols in allen Lagen auf dunklem Grunde farbig erscheinen und hält sie für rhombisch, indem er sie als die Combination dreier Pinakoide ansieht. Nachdem ich mich überzeugt, dass die Begrenzungsflächen wie bei der würfelfähnlich krystallisirten Zinnverbindung nicht Quadrate, sondern vom Quadrat allerdings nur wenig abweichende Rhomben sind, bemühte ich mich, die Krystalle grösser darzustellen, und es gelang mir, solche von nahezu 1 Millim. Kantenlänge zu erhalten. An solchen war eine Messung der Kantenwinkel, wenn auch etwas schwierig, so doch möglich. Ich habe an einen und demselben Krystall die Kanten der drei um den Krystall zu legenden Zonen mit dem Reflexionsgoniometer gemessen und fand dieselben im Mittel aus zahlreichen Beobachtungen abwechselnd

in der ersten Zone	91° 44,5'	und	88° 15,5'
„ „ zweiten „	91° 44,1'	„	88° 15,9'
„ „ dritten „	91° 35,2'	„	88° 24,8'

Hierbei bemerke ich, dass beim Messen der Kanten der dritten Zone die genaue Einstellung des Instruments dadurch erschwert war, dass zwei der spiegelnden Flächen an Fähigkeit das Licht zu reflectiren etwas verloren hatten, weil an ihnen der Krystall während der vorhergehenden Versuchsreihen mit Wachs an das Instrument befestigt war; daher die letzten Messungen etwas minder übereinstimmend ausfielen. An den Krystallen treten also nur zweierlei Kantenwinkel von resp. 91° 44' und 88° 16' auf; sie sind sonach Rhomboëder und zwar ist das Rhomboëder ein spitzes. An einigen Exemplaren sah ich die drei in einer Ecke zusammenlaufenden Polkanten parallel-

¹⁾ Berl. Akad. Ber. 1867, 192.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 157, 363.

348 Wunder: Ueb. d. a. Glasflüssen krystallisirenden etc.

kantig abgestumpft, was das Auftreten des Gegenrhomboëders — $\frac{1}{2}$ R kennzeichnet.

Nach Rose sind die in Rede stehenden Krystalle Titansäure, doch scheint derselbe eine Analyse nicht ausgeführt zu haben. Nach A. Knop sind sie phosphorsaure Titansäure und entsprechend der Formel $3 \text{TiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ zusammengesetzt. Da diese Krystalle in Form und Habitus vollkommen mit den Rhomboëdern der unter analogen Umständen entstehenden Zinnverbindung von der Formel $\text{Sn}_2\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ übereinstimmen, so sah ich mich veranlasst, die Analyse dieser Krystalle zu wiederholen.

Bei der qualitativen Analyse wurde neben Titansäure und Phosphorsäure auch Natron nachgewiesen. Zur Trennung glaubte ich einen anderen Weg einschlagen zu sollen, als den von A. Knop gewählten, da ich mich überzeugte, dass die Titansäure immer phosphorsäurehaltig fällt, wenn man sie aus einer Titansäure und Phosphorsäure enthaltenden Lösung durch Ammoniak niederschlägt. Einige vorläufige Versuche ergaben indessen, dass, wenn man phosphorsäurehaltige Titanverbindungen mit überschüssigem kohlensaurem Natron schmilzt, die Masse mit Wasser auszieht und filtrirt, ein phosphorsäurefreier Rückstand und ein titansäurefreies Filtrat resultiren. Ich schlug daher zur Bestimmung der Titansäure und der Phosphorsäure folgenden Weg ein:

Eine gewogene Menge der zu analysirenden Krystalle wurde mit einem grossen Ueberschuss an reinem kohlensaurem Natron geschmolzen und die Masse nach dem Erkalten mit Wasser behandelt. Das ungelöst bleibende, sogenannte saure titansäure Natron (welches mir nach dem Trocknen und Glühen einen Titansäuregehalt von gegen 88 p.C. ergab) wurde filtrirt, nach sorgfältigem Auswaschen getrocknet und nach vollständiger Verbrennung des Filters mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt. Aus der auf Zusatz von Wasser resultirenden klaren Lösung wurde die Titansäure durch Ammoniak gefällt, getrocknet, geglüht und gewogen. Im Filtrat vom sogenannten sauren titansäuren Natron wurde das vorhandene kohlen-

Leuchs: Beziehungen zwischen dem spec. Gew. etc. 349

saure Natron durch Salzsäurezusatz zerlegt; in der wieder ammoniakalisch gemachten, beim Ammoniakzusatz völlig klar bleibenden Lösung wurde die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt und als Pyrophosphat gewogen.

Zur Alkalibestimmung wurde genau der bei der Analyse der entsprechenden Zinnverbindungen eingeschlagene, oben beschriebene Weg befolgt. Die Analysen führten zu der Formel $Ti_2Na(PO_4)_3$, wie folgende Zahlen erkennen lassen.

	berechnet	gefunden	
TiO_2	40,20	39,43	—
P_2O_5	52,20	52,43	53,11
Na_2O	7,60	7,96	7,93
	100,00	99,82	

Noch habe ich versucht, die Verbindung $TiNa_2(PO_4)_2$ darzustellen, welche voraussichtlich in tetragonalen Pyramiden krystallisiren würde; doch führten diese Versuche nicht zum Ziel, da auch nach Zusatz beträchtlicher Mengen von basischem Natriumphosphat zu einem schmelzenden Gemisch von Titansäure und Phosphorsalzglas nur das rhomboëdrische Salz erhalten wurde.

Beziehungen zwischen dem spec. Gewicht und dem Farbstoffgehalt des Indigos;

von

Georg Leuchs in Nürnberg.

Unter den gewöhnlichen Unterscheidungsmerkmalen für die Güte des Indigos steht neben dem Feuer der Farbe, des Strichs und der Bruchfläche, neben dem Geruch und sonstigen physikalischen Eigenthümlichkeiten das spec. Gewicht obenan, welches sehr ursprünglich durch Abwiegen auf den Händen bestimmt wird.

350 Leuchs: Beziehungen zwischen dem spec. Gewicht

Zu entscheiden, ob und welche Beziehungen zwischen dem spec. Gewicht und dem Farbstoffgehalt des Indigos obwalten, ist Zweck nachstehender Untersuchung.

Die hierzu verwendeten Indigproben wurden mir von den Indighandlungen und Färbereien behufs ihrer technischen Farbstoffgehalts-Bestimmung (meist ohne Angabe des Erzeugungsortes) eingesandt, und diese vermittelt der in diesem Journal (105, 107—113) von mir angegebenen maassanalytischen Methode vorgenommen, bei welcher die aus einer sauren Eisenoxydlösung durch eine gewogene beziehungsweise gemessene Indigweisskalklösung reducirte äquivalente Menge Eisenoxydul vermittelt chromsaurer Kalilösung gemessen¹⁾ wird.

Das Pyknometer diente zur Bestimmung des spec. Gewichts kleinerer Proben, wo dagegen grössere und mehrere Stücke zur Verfügung standen, wurde Bardeleben's Gewichts-Aräometer²⁾ angewandt.

¹⁾ Zum Messen des gebildeten Eisenoxyduls kann nur Chromsäure, keine Uebermangansäure, Verwendung finden, da die Letztere zu hohe Zahlen giebt. Bei Chamäleon muss nämlich etwa vorhandene organische Substanz zerstört sein, bevor die rothe Farbe stehen bleiben kann, was bei Chromsäure nicht der Fall ist, indem das Ferridcyankalium in dem Augenblicke sich nicht mehr blau färben wird, in welchem alles Oxydul oxydirt ist. Auch bei Bestimmung von stark Kohle haltigem Eisen oder organische Stoffe haltenden Eisenerzen dürfte Chromsäure anstatt Chamäleon angezeigt sein. Sollte auch die organische Materie noch schwach bläugend wirken, so ist dies doch erst nach Verlauf mehrerer Minuten der Fall, innerhalb welcher Zeit das Nichteintreten der augenblicklichen Blaufärbung mit hinreichender Sicherheit festgestellt werden kann.

²⁾ Bei Bardeleben's Gewichts-Aräometer ist es schwierig, genau abzulesen. Lässt man das Licht seitlich auf den Aräometerhals fallen, so kann man stets an derselben Stelle auftretende zwei in wagrechter Linie stehende Lichtstreifen wahrnehmen, welche noch ein Aeußeres von 1 Centigramm gestatten. Bardeleben empfiehlt ein Lineal vor dem Versuch auf den Rand des Cylinders bis nahe an den Hals zu schieben und die so erhaltene Zahl von der auf gleiche Weise nach angestelltem Versuch erhaltenen abzuziehen, vergisst aber, dass dann zu viel abgezogen wird, indem der einsinkende Hals des Aräometers den Wasserspiegel im Cylinder steigen macht, daher nach dem Versuch nicht der ursprüngliche, sondern ein geringerer Luft Raum vor-

Die nachfolgenden spec. Gewichte sind daher meist die mittleren Zahlen verschiedener Bestimmungen und stellt jede No. eine von der vorhergehenden verschiedene Indigsorte vor.

Ich führe sie zunächst in der Reihenfolge der abnehmenden procentigen Farbstoffgehalte auf:

No.	Farbstoffgehalt p.C.	spec. Gewicht
No. 28.	56,5	= 1,330
„ 15.	56,0	= 1,300
„ 34.	56	= 1,332
„ 33.	56	= 1,358
„ 15.	56	= 1,300
„ 9.	55	= 1,300
„ 12.	55	= 1,359
„ 18.	55	= 1,321
„ 24.	55	= 1,317
„ 26.	54,5	= 1,323
„ 31.	54,5	= 1,359
„ 23.	53	= 1,342
„ 20.	53	= 1,363
„ 21.	53	= 1,345
„ 22.	52	= 1,379
„ 29.	50	= 1,353
„ 30.	49,5	= 1,385
„ 27.	49	= 1,371
„ 16.	48	= 1,371
„ 14.	48	= 1,373
„ 17.	47	= 1,351
„ 3.	46,5	= 1,365
„ 2.	46,5	= 1,363
„ 8.	44	= 1,381
„ 13.	43	= 1,384
„ 25.	40	= 1,412
„ 5.	39	= 1,432
„ 32.	37	= 1,437
„ 19.	30,5	= 1,445
„ 11.	27	= 1,575

Sucht man für denselben Procentgehalt der zur Untersuchung vorgelegenen verschiedenen Indigsorten das mittlere spezifische Gewicht, so erhält man für:

handen ist. Bei gleich weitem Cylinder und Aräometerhals könnten Correcturen angebracht werden, welche jedoch für ein Instrument, dessen Hauptvorzug in Zeitabkürzung besteht, zu umständlich wäre.

352 Leuchs: Beziehungen zwischen dem spec. Gew. etc.

56,5-56	p.C.	das spec. Gewicht von	1,324
55	"	"	1,332
54,5	"	"	1,343
53	"	"	1,350
52-49,5	"	"	1,372
49	"	"	1,371
48	"	"	1,372
47	"	"	1,351
46,5	"	"	1,364
44	"	"	1,381
43	"	"	1,384
40	"	"	1,412
39	"	"	1,432
37	"	"	1,437
30,5	"	"	1,445
27	"	"	1,575.

Ein Blick auf die erste Zahlenreihe zeigt, dass an Farbstoffgehalt arme Indigsorten hohes, daran reiche niedriges spec. Gewicht haben, die zweite Tabelle lässt ferner ein unverkennbares Wachsen des spec. Gewichtes in dem Maasse erkennen, als der Gehalt an Farbstoff abnimmt. Im Zusammenhalt mit verschiedenen anderen Merkmalen lassen sich daher aus dem spec. Gewicht berechnete Schlüsse auf den Farbstoffgehalt ziehen, in genauerem Verhältnisse zu dem Procentgehalte stehen jedoch die spec. Gewichte nur dann, wenn die Mittelzahl aus einer grössern Zahl verschiedener aber gleichwerthiger Indigsorten verglichen wird. Bei einzelnen Proben kann sogar das spec. Gewicht gegenüber dem Farbstoffgehalt ausser jedem Verhältnisse stehen, so zeigten die nachstehenden zwei Proben, welche ich deshalb in obigen Tabellen nicht einreichte, nämlich

No. 1. mit 56,5 p.C. Gehalt in Mittel v. 6 Bestimmungen dassp. Gew. v. 1,439
 „ 35. „ 59,5 „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ 1,393.

Unter den 49 Indigsorten, welche zur Untersuchung auf den Farbstoffgehalt kamen, hatte die Beste 60,5 p.C., die Geringste 24 p.C., was ich als interessant erwähne.

Mineralogisches;

von

August Frenzel.

2. Lithiophorit.¹⁾

Es wurde in diesem Journal [2] 2, 205 erwähnt, dass Dr. C]. Winkler zwei Analysen vom Lithiophorit ausgeführt habe; die Resultate derselben sind folgende:

	a.	b.
Kali	0,73	1,50
Lithion	1,23	1,42
Baryt	2,78	1,26
Kalkerde	Spur	Spur
Kobaltoxydul		0,64
Nickeloxydul	2,42	0,30
Kupferoxyd	1,74	0,96
Wismuthoxyd	Spur	—
Manganoxydul	55,12	49,87
Sauerstoff	10,28	7,77
Eisenoxyd	1,48	2,43
Thonerde	10,54	15,58
Wasser	12,64	15,42
Rückstand (Sand)	—	3,08
	98,96	100,18.

Zur Analyse a wurden Bruchstückchen einer schönen Platte (der Freiburger Sammlung) verwendet, spec. Gewicht: 3,36; Fundort: Schneeberger Revier, nähere Angabe fehlt. Zur Analyse b diente ein Vorkommen von der Grube „Gott segne beständig“ an der Spitzleite bei Schneeberg.

Die Analysen ergeben eine ähnliche, aber nicht gleiche Zusammensetzung, man kommt jedoch bei der Berechnung beider — nimmt man das Mangan als Oxyd an, wie es auch v. Kobell gethan — auf einfache Verhältnisse.

v. Kobell gab eine approximative Analyse des Lithiophorit von Saalfeld an²⁾, ohne Bestimmung der Alkalien und alkalischen Erden, die übrigen gefundenen Gehalte

¹⁾ s. S. 227 ff.

²⁾ Dieses Journal [2] 1, 427.

zeigen aber genügende Uebereinstimmung mit den Winkler'schen Analysen; v. Kobell fand :

Kobaltoxydul	4,0
Kupferoxyd	0,6
Manganoxyd	54,0
Thonerde	23,0
Wasser	13,4
	95,0.

Später¹⁾ wurden von demselben verschiedene Manganerze auf Lithion untersucht, wobei sich jedoch hauptsächlich negative Resultate ergaben; ausser den erzgebirgischen und saalfelder Vorkommnissen stellte sich nur noch ein plattenförmig vorkommendes Erz von Sayn und ein dergleichen von der Eisenzeche bei Siegen als lithionhaltig heraus. Zufällig ist ein Manganerz von Siegen schon früher analysirt und ebenfalls ein hoher Thonerdegehalt gefunden worden, nach Berthier²⁾ nämlich enthält diese Varietät:

Manganoxydul	54,4
Sauerstoff	11,2
Thonerde	17,0
Eisenoxyd	5,0
Wasser	11,2
Quarz	1,2
	100,0.

Die Lithiophorite von verschiedenen Fundorten zeigen also in ihrer Zusammensetzung nur solche Differenzen, wie sie auch bei anderen ähnlichen porodischen Gebilden vorkommen. Dass dieselben Gemenge sind, unterliegt wohl keinem Zweifel und man kann auch auf chemischem Wege, durch successive Anwendung von Lösungsmitteln einzelne Bestandtheile ausziehen. Trotz alledem können doch solche dem Auge homogen erscheinende und sonst als Mineralien sich kennzeichnende Gebilde nicht ignorirt werden. Nur von einer Formel-Aufstellung muss hier abgesehen werden, wengleich Berechnungen einfache Verhältnisse ergeben.

¹⁾ Dieses Journal, [2] 3, 176.

²⁾ Rammelsberg, Mineralchemie, 183.

Die Thonerde, ein für das Mineral charakteristischer Bestandtheil, lässt sich durch Kalilauge z. Th. ausziehen; Essigsäure zieht Eisenoxyd, Thonerde, Kobalt- und Nickeloxydul, Baryt und Alkalien, sowie Manganoxydul aus; der Rest dürfte vielleicht ein Mangansuperoxydhydrat sein. Der Lithiongehalt, wenngleich gering und keine besondere Rolle in der Zusammensetzung spielend, ist doch sehr bezeichnend und charakterisirt das Mineral ebensogut, als andre Mineralien, wie Rubellit und Lithionit, durch ebenso niedrigen Lithiongehalt charakterisirt sind.

Die Kenntniss der Fundorte hat sich erweitert. Der Lithiophorit tritt namentlich in dem Schneeberger Revier auf, besonders schön bei den Gruben Daniel, Gesellschafter Zug, als Bindemittel einer Gangbreccie bei Osterlamm Fundgrube zu Niederschlema; ferner auf Vereinigt Geschick bei Geyer; die grössten Exemplare der Freiburger Sammlung sind (nach den von Freiesleben geschriebenen Etiquetten) von der auflässigen Grube Michaelis am Ortbach bei Breitenbrunn. Ueberall ist Quarz Begleiter; der Lithiophorit von der Grube Gabe Gottes am Mühlberg bei Schneeberg zeigt Eindrücke von Quarzkrystallen und die im Contact gewesenen Stellen sind besonders lebhaft glänzend.

3. Hypochlorit.

Bei der Untersuchung verschiedener Grüneisenerden erkannte Dr. Schüler die Schneeberger als besondere Species und benannte sie nach der gelblich-grünen Farbe „Hypochlorit“. Schüler analysirte das Mineral und gab im Journal der Chemie und Physik 66, 41 folgende Charakteristik:

„Krystallinisch blättriges Gefüge, meist derb, angeflogen, erdig, zuweilen kleine Gangtrümmer bildend. Farbe zeisiggrün oder gelbgrün, Härte 6, spec. Gewicht 2,98—3,0. Bruch eben bis flachmuschlig. Chemische Zusammensetzung:

Kieselsäure	50,34
Thonerde	14,65
Wismuthoxyd	13,08
Eisenoxydul	10,54
Phosphorsäure	9,62
	<u>98,18.</u>

Das Mineral findet sich, jedoch nur selten, mit Quarz, Hornstein, Wismuth, Speiskobalt und Arsenkies auf Gängen im Thonschiefer zu Schneeberg, hauptsächlich auf den Gruben Jung Kalbe, Frisch Glück, Wolfgang Mossen, Gesellschafter Zug und Adam Heber; in früherer Zeit ist es mit Quarz, Wismuth, Bleiglanz und Silbererzen im Glimmerschiefer auf dem Eleonore Stollen zu Johannegeorgenstadt und mit Quarz und Eisenkies, gleichfalls im Glimmerschiefer, auf Siegfried Fundgrube, zum Felde der Grube Neue Hoffnung Gottes gehörig, zu Bräunsdorf bei Freiberg vorgekommen.“

Das Resultat der Analyse, welche übrigens schon in einer Anmerkung der Redaction Schweigger-Seidel Tadel erfuhr, war ein so sonderbares, dass man den Hypochlorit für ein Gemenge ansah, so Breithaupt¹⁾ und Dana²⁾. H. Fischer³⁾ erkannte auch, an Dünnschliffen unter dem Mikroskop, in der grünlichen opaken Substanz, welche die Hauptmasse bildet, lebhaft polarisirende Stellen (Quarz), sowie braune kuglich gehäufte Nadeln, welche letztere mit ihren Spitzen nicht in einem Niveau liegen, sondern ringsum frei hervorstehen, wie die Borsten eines gekugelten Igels.

Vom Bräunsdorfer Hypochlorit wusste man, dass er statt des Wismuthoxydes Antimonoxyd enthält, denn Breithaupt⁴⁾ erwähnt folgendes Zusammenvorkommen: „1. Quarz, 2. ein zeisiggrünes Hornstein ähnliches Mineral, dem Hypochlorit der Kobalt-Nickelformation täuschend ähnlich, enthält neben Kieselsäure als Hauptbestandtheil

¹⁾ Nach mündlicher Mittheilung.

²⁾ System of Mineralogie, 392.

³⁾ Kritische mikroskopisch-mineralogische Studien, 28.

⁴⁾ Paragenesis der Mineralien, 158.

nur sehr wenig phosphorsaures Eisenoxyd und Antimonoxyd. Sind diese Verbindungen vielleicht nur mit Quarz innig gemengt?“

Um letztere Frage zu entscheiden und das Mineral überhaupt näher kennen zu lernen, wurden die nachstehenden Untersuchungen vorgenommen.

Das Mineral (von Bräunsdorf) ist kryptokrystallinisch und tritt in derben Massen, von ebenem bis flachmuschligem Bruche auf. Die zeisiggrüne Farbe geht durch Anlaufen in eine schmutzig grüne über. Die Härte ist 6, das spec. Gewicht wurde bei zwei Wägungen mit verschiedenen Mengen übereinstimmend zu 2,81 gefunden. Merkwürdig ist, dass auch der Bräunsdorfer Hypochlorit gleich dem Schneeberger in einen erdigen Zustand übergeht, welche Umwandlung zuweilen an einem Stücke beobachtet werden kann. Zwei Analysen, nach verschiedenen Methoden ausgeführt, ergaben folgende Resultate:

	a.	b.
Kieselsäure	86,0	86,40
Eisenoxyd	7,8	8,04
Antimonoxyd	5,0	5,56
Phosphorsäure	Spur	Spur
	<hr/> 98,8	<hr/> 100,00

Diese Zusammensetzung lässt noch weit mehr auf ein Gemenge schliessen. Es wurden nun Dünnschliffe angefertigt und an diesen zweifellos ein Gemenge erkannt. In einer grünlichen Grundmasse liegen zahlreiche Nadelchen in verschiedener Gruppierung, stellenweise an das Gestricke erinnernd, stellenweise in der schon von Fischer beschriebenen Lage; namentlich sind an den Rändern und inmitten dünner Stellen des Präparates die Nadelchen gut erkennbar, die Ränder erscheinen geradezu wie gefranst. Diese Nadelchen sind bei 150facher Vergrösserung deutlich sichtbar, doch ist durchfallendes Sonnenlicht dazu erforderlich.¹⁾

Die Gleichheit mit der Fischer'schen Angabe frappirte und es blieb bei dieser Gleichheit unter dem Mikroskop

¹⁾ Genau dieselbe Erscheinung liess sich bei der mikroskopischen Untersuchung des Bismutit, Brthpt. wahrnehmen.

die verschiedene chemische Zusammensetzung unerklärlich; zudem hat auch der Schneeberger Hypochlorit ein Hornstein ähnliches Ansehen und man musste deshalb der Vermuthung Raum geben, dass derselbe eine dem Bräunsdorfer analoge Zusammensetzung habe; die deshalb angestellte Analyse bestätigte dieses vollkommen, denn es wurde gefunden:

	c.
Kieselsäure	88,45
Eisenoxyd	6,00
Wismuthoxyd	4,76
	99,21.

Auf die Breithaupt'sche Frage kann nun — wie das bereits Fischer gethan — mit Ja geantwortet werden und man könnte auf den Gedanken kommen, es sei im Bräunsdorfer Hypochlorit Berthierit oder Antimonglanz und im Schneeberger Wismuthglanz eingemengt gewesen, die Schwefelverbindungen aber seien in die betreffenden Oxyde umgewandelt worden. Es bleibt jedoch die analoge Zusammensetzung beider Hypochlorite immerhin merkwürdig, sie sind isomorph, wenn man sich so ausdrücken darf; in allen äusseren Kennzeichen findet auch wirklich vollständige Uebereinstimmung statt und die Gemenge sind krytallinisch.

Die Umwandlung des hornsteinartigen Hypochlorit in einen erdigen gab noch Veranlassung zur Untersuchung des letzteren, hierbei ergab sich jedoch eine bedeutende Verschiedenheit. Ein Stück Antimon-Hypochlorit war rings von einer weichen, erdigen Kruste umgeben, die abgeschabt und, da sie ganz frei von fremden Beimengungen war, analysirt wurde; es ergab sich eine Zusammensetzung von:

	d.
Kieselsäure	78,0
Eisenoxyd	11,4
Antimonoxyd	7,3
Wasser	1,0
	97,7.

Die Hypochloriterde und der Hornstein-Hypochlorit zeigen also keine wesentliche Verschiedenheit. Hingegen

ist dies bei dem Wismuth-Hypochlorit der Fall. An reinen Stückchen eines solchen, von der Härte 1—2, wurde zunächst das spec. Gewicht bestimmt und dasselbe zu 4,47 gefunden. Wenn nun dieses für den Augenblick als ganz unrichtig angenommen und der Fehler dem Umstande zugeschrieben wurde, dass eine zu geringe Quantität (0,4082 Grm.) angewendet war, so wurde durch die Analyse doch bald dessen Richtigkeit nachgewiesen. Es wurde nämlich gefunden:

	g.
Kieselsäure	23,08
Eisenoxyd	33,33
Wismuthoxyd	48,26
	<u>99,67.</u>

Für diese Mischung lässt sich eine Formel berechnen, man bekommt bei Anwendung der Reciprokenmethode

Bi_2O_3	43,26	.	0,0021552	—	0,008
Fe_2O_3	33,33	.	0,0062500	—	0,208
Si O_2	23,08	.	0,0166667	—	0,884

nahezu ein Atomverhältniss 1 : 2 : 4, mithin ein $\frac{4}{3}$ Silicat: Bi_2O_3 , 2 Fe_2O_3 , 4 Si O_2 . Vielleicht $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si O}_2 + 2 \text{Fe}_2\text{O}_3$. 3 Si O_2 , welche Formel verlangt:

Bi_2O_3	45,31
Fe_2O_3	31,25
Si O_2	23,44.

Zufällig war diese Sättigungsstufe des Vierdrittel-Silicat bis jetzt noch nicht nachgewiesen.

Beim Zerschlagen des analysirten Stückes fiel schon die ausgesprochene krystallinische Struktur auf und es fanden sich in Hohlräumen auch wirklich Kryställchen, die freilich wegen ihrer Kleinheit und Undeutlichkeit eine nähere Bestimmung nicht zulassen; die Formen scheinen dem monoklinischen System anzugehören und erinnern an Orthoklas. Wenngleich auch Dana¹⁾ das Vorkommen kleiner Hypochloritkrystalle schon erwähnt, so war doch diese Auffindung wieder von besonderem Interesse; es sei noch erwähnt, dass die Kryställchen eine etwas höhere

¹⁾ a. a. O.

Härte als die umgebenden derben Partien besitzen. Uebrigens unterscheidet sich diese Verbindung so ganz von Schüler's Hypochlorit, dass dafür ein besonderer Name wohl gerechtfertigt erscheint und schlage ich dafür den Namen „Bismutoferrit“ vor. Die hornsteinartigen Gemenge können immerhin Hypochlorit und zur besseren Unterscheidung Wismuth- und Antimonhypochlorit genannt werden, die Existenz des eigentlichen Hypochlorit darf bezweifelt werden.

Die Analysen wurden auf folgende Weise ausgeführt: a. c. d. und e. Aufschliessung durch Schmelzen mit kohlen-saurem Natron und Bestimmung der Kieselsäure auf gewöhnliche Weise. Aus dem Filtrat der Kieselsäure mit Schwefelwasserstoff Schwefelantimon gefällt, letzteres mit rauchender Salpetersäure oxydirt, sodann abgedampft und geglüht — oder Schwefelwismuth, dieses in Salpetersäure gelöst, kohlen-saures Ammoniak zugefügt und das kohlen-saure Wismuthoxyd geglüht. Das Eisenoxyd aus dem oxydirten Filtrat mit Ammoniak gefällt und ausgewogen, bei a jedoch wieder in Chlorwasserstoffsäure gelöst und aufs Neue durch Ammoniak entstehen lassen, worauf es, nach Entfernung der überstehenden Flüssigkeit, durch Salpetersäure in Lösung gebracht wurde. Molybdänlösung bewirkte einen sehr geringen gelben Niederschlag, die Phosphorsäure ist jedoch in so unbedeutender Menge vorhanden, dass die beabsichtigte Fällung derselben als phosphorsaure Magnesia — nach Aufnahme der gelben Verbindung in Ammoniak, Abstumpfen mit Chlorwasserstoffsäure und Zusatz von schwefelsaurer Ammoniak-Magnesia — erfolglos blieb. b. Aufschliessung durch wässrige Fluorwasserstoffsäure, verdünnte Schwefelsäure zugefügt und abgedampft, bis Schwefelsäuredämpfe entwichen. Bei Zusatz von Chlorwasserstoffsäure erfolgte eine klare Lösung, aus welcher zunächst das Antimon entfernt und wie vorhin bestimmt wurde. Den aus dem oxydirten Filtrat durch Ammoniak erhaltenen Niederschlag mit der 10fachen Menge kohlen-sauren Natron geschmolzen, die Schmelze mit Wasser behandelt, das Eisenoxyd

ausgewogen; aus dem Filtrate konnte nach dem Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure und Zusatz von Ammoniak keine Thonerde und bei weiterem Zusatz von Magnesia-Solution keine phosphorsaure Magnesia abgeschieden werden. Spuren von Phosphorsäure lassen sich in allen diesen Verbindungen mittelst Molybdänsäure nachweisen. Das Eisen wurde bei einem besonderen Versuch als Oxyd und ebenso das Antimon als Antimonoxyd gefunden.

Bezüglich der Paragenesis ist noch zu bemerken, dass zwischen Quarz und Wismuthhypochlorit (Schneeberg) Pyrit und zwischen Quarz und Antimonhypochlorit (Bräunsdorf) Markasit (Strahlkies) lagert.

Zu Bräunsdorf sind wismuthhaltige Mineralien nicht vorgekommen und die fast in allen Lehrbüchern der Mineralogie sich findende, Bräunsdorf betreffende Fundangabe von Eulytin ist eine fälschliche, letzteren hat man nur von Schneeberg, mit den Hypochloriten von beiden Orten mag dieser Irrthum sich eingeschlichen haben.

Nachtrag zu Pucherit.¹⁾

Wenn der Formel des Pucherits noch das alte Atomgewicht der Vanadinsäure zu Grunde gelegt wurde, so soll hier nachträglich das neue, von Roscoe gefundene, geltend gemacht werden. Hiernach ist nun die Zusammensetzung des Pucherits folgende:

	Berechnet				Gefunden		
	alte Formel		neue Formel		a.	b.	
Bi_2O_3	464	71,49	Bi_2O_3	464,0	71,76	73,39	72,93
V O_3	185	28,51	V_2O_5	182,6	28,24	27,31	27,07
	649	100,00		646,6	100,00	100,70	100,00.

Die Analysen erlangen somit noch eine bessere Uebereinstimmung mit der Berechnung. Eine Prüfung auf Phosphorsäure mittelst Molybdänlösung liess die Anwesenheit dieser Säure erkennen, doch konnte bei einer eingewogenen Menge Mineral von 0,2 Grm. eine wägbare Menge phosphorsaurer Magnesia nicht erlangt werden.

¹⁾ s. S. 227.

362 Gintl: Ueb. d. Darstell. eines Kohlenoxycyanids.

Die Trennung des Wismuthoxydes von der Vanadinsäure könnte noch in der Weise erfolgen, dass das Mineral mit Cyankalium geschmolzen, das erhaltene Wismuthkorn ausgewogen und in der alkalischen Lösung die Vanadinsäure bestimmt würde, allein auch diese Methode giebt ungenaue Resultate; man bekommt immer zu wenig Wismuth, der Verlust beträgt bis 2 p.C.

Der Pucherit, ein Neuprodukt, ist aus der Zersetzung eines Wismuthminerals hervorgegangen und hat die Vanadinsäure vielleicht aus Uranpecherz entnommen, wenigstens wurde dasselbe und das Gummierz von Kersten als vanadinsäurehaltig erkannt und sonst war bis jetzt noch kein Vanadinat im Erzgebirge gefunden worden.

Freiberg, den 4. November 1871.

Ueber die Darstellung eines Kohlenoxycyanids;

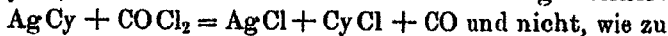
von

Prof. Dr. Wilhelm Friedrich Gintl.

Im Anschluss an eine in diesem Journale [2] 4, 49 enthaltene vorläufige Mittheilung der Herren Carstanjen und Schertel, halte ich es für erwähnenswerth, dass ich im Gefolge einer ähnlichen von mir in Form einer Preisfrage im Vorlesungsprogramme für 1870/71 des deutschen Polytechnikums ausgesprochenen Idee, betreffend die Untersuchung des Verhaltens von Chlorkohlenoxyd sowohl, wie auch von Kohlenoxysulfid gegen die Cyanide des Silbers, Bleis, Quecksilbers, in gleicher Richtung wie sie die Herren Carstanjen und Schertel jetzt verfolgen, Versuche angestellt habe. Ich bin in der Lage diesbezüglich schon jetzt mittheilen zu können, dass die von mir zum Zwecke der Darstellung von Kohlenoxycyanid angestellten Ver-

Gintl: Ueb. d. Darstell. eines Kohlenoxycyanids. 363

suche, bei welchen ich unter anderem sowohl gasförmiges, als auch seit dem Bekanntwerden desselben flüssiges Phosgen auf Cyansilber zur Einwirkung kommen liess, mir bisher kein Kohlenoxycyanid lieferten. Ich erhielt vielmehr sowohl bei höherer als auch bei niedrigerer Temperatur fast ausschliesslich neben AgCl und CO nur Cy Cl, indem die Reaction offenbar wie folgt verlief:



erwarten, sich

$2\text{AgCy} + \text{COCl}_2$ in 2AgCl und COCy_2 umsetzen. Ich hoffte deshalb, da auch bei Anwendung des Cyanids eines bivalenten Metalles ein günstigeres Resultat nicht erhalten wurde, von der Anwendung des COS einen besseren Erfolg, da hier mit mehr Wahrscheinlichkeit der Verlauf der Reaction nach der Gleichung $2\text{AgCy} + \text{COS} = \text{Ag}_2\text{S} + \text{COCy}_2$ sich erwarten lässt. Die bezüglichen Versuche sind eben noch im vollen Zuge und hoffe ich in Kürze die Resultate derselben mittheilen zu können.

Es sei mir noch erlaubt zu erwähnen, dass die Idee, welche mich bei der Aufnahme dieser Arbeit, die ich bereits im Sommersemester 1868 und damals nach Aufforderung meines verehrten Lehrers Rochleder in Angriff nahm, leitete, die war, abgesehen von der Herstellung dieses interessanten Analogons des Phosgens, aus diesem durch passende Reactionen, zu einer Reihe anderer Körper zu gelangen, wobei ich namentlich die Synthese einer Säure $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5$ (vielleicht Mesoxalsäure) im Auge hatte, indem ich erwarte, dass $\text{COCy}_2 = \text{C}_3\text{N}_2\text{O} + 4(\text{H}_2\text{O})$ liefern könnte: $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_5$ d. i. $\text{C}_3\begin{matrix} \text{NH}_4 \\ \text{NH}_4 \end{matrix}\text{OO}_4$.

Es hat mich diese Spekulation besonders auch noch dazu veranlasst, zu versuchen, ob nicht etwa umgekehrt das Kohlenoxycyanid, das demnach als das Nitril der Säure $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5$ angesehen werden könnte, aus mesoxal-saurem Ammonium darstellbar ist, und ich verspreche mir von den in dieser Richtung anzustellenden Versuchen, die

ich demnächst zum Abschlusse zu bringen hoffe, interessante Resultate.

Prag, am 24. October 1871.

Aus dem Laboratorium für allgem. und analyt. Chemie
des deutschen Polytechnikums.

Ueber hygiénisch-chemische Untersuchungsmethoden;

von

Prof. Dr. H. Fleck.

I.

Nachweisung und Bestimmung organischer Stoffe im Wasser.

Für die Bestimmung eines Wassers zu Genusszwecken bleibt die Nachweisung und Bestimmung der organischen Verbindungen in demselben von der grössten Wichtigkeit und weder die Feststellung des Salpetersäuregehaltes, noch die des Ammoniaks können als allein maassgebende Factoren in dieser Richtung erkannt werden. Leider entzieht sich aber die organische Substanz in Wasser dem Auge des Chemikers und des Physiologen derartig, dass es bis jetzt überhaupt unmöglich war, über die hygieische Bedeutung ein irgend maassgebendes Urtheil abzugeben.

Die mikroskopische Nachweisung von Schwärmosporen, Monaden und Vibrionen, von Rhizopoden, Oxytrichaarten u. s. w. kann durchaus nicht als hinreichender Grund zur Beurtheilung eines dieselben enthaltenden Wassers betrachtet werden, und die Bestimmung des Verdampfungsrückstandes und des Glühverlustes bietet ebenso unsichere Werthe in dieser Richtung.

Es steht sonach der chemischen Untersuchung hauptsächlich in der Auffindung recht sicherer Methoden zur Constatirung in Wasser gelöster, organischer Stoffe

noch ein recht weites Forschungsgebiet offen. Um so gerechtfertigter muss daher der Wunsch erscheinen, dahinzielend, dass man nicht eher streben möge, die Untersuchungsmethoden des Wassers auf den kürzesten Zeitraum zurückzuführen, wie es in neuerer Zeit zum Zweck der Begründung einer Statik des Wassers versucht worden ist, bevor man nicht genau weiss, auf Was und auf Wieviel man zu suchen berechtigt ist, um zu erfahren, dass und in welcher Weise ein Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung eines Wassers und dessen physiologischen Wirkung besteht.

Ebenso wenig, wie bei einer gerichtlich-chemischen Untersuchung das Auftreten eines gelben Schwefelmetall-Niederschlages uns berechtigt, die Thatsache einer Arsenvergiftung zu constatiren, ebenso wenig kann die Reduction einer alkalischen Chamäleonlösung die Frage nach Art und Menge der organischen Stoffe auch nur annähernd beantworten.

Das mangansaure Kali bleibt ein recht werthvolles Reagens zur Nachweisung organischer Stoffe überhaupt, aber es gestattet in seiner Anwendung und den dadurch bedingten Erscheinungen nur ganz allgemeine Schlussfolgerungen auf die Qualität des zu untersuchenden Wassers.

Gerechtfertigt erscheint daher das Bestreben der analytischen Chemie, Mittel und Wege zu finden, um die Art und Menge der gelösten organischen Verbindungen des Wassers kennen zu lernen; und jedes Verfahren, welches dazu dienen kann, die Wissenschaft diesem Ziele einen Schritt näher zu führen, verdient, den Prüfungsmethoden des Wassers im Allgemeinen eingereiht zu werden.

Als ein solches empfehle ich nun, die Behandlung des zu untersuchenden Wassers mit einer alkalischen Silberoxydlösung, welche sich vor Allem dazu eignet, organische Verbindungen von bestimmter Qualität zu erkennen und deren Menge annähernd festzustellen.

Während nämlich die alkalische Chamäleonlösung durch fast alle organischen Verbindungen zerstört wird, findet

die Reduction einer alkalischen Silberlösung nur bei Anwesenheit an sich leicht zerstörbarer, leicht gährungs- oder fäulnisffähiger und leicht oxydirbarer organischer Stoffe statt. Reducirend wirken zum Theil schon unter dem Kochpunkt des Wassers: Gallenfarbstoffe, animalische und vegetabilische Farbstoffe überhaupt, Taurin, Blasen-schleim, Harnsäure, Gerbsäure, Gallussäure, gelöste Proteinstoffe, Traubenzucker, während die Fettsäuren und deren Salze, die Säuren der Milchsäure- und Bernsteinsäuregruppe, die in Wasser und Alkalien unlöslichen Alkaloide auch bei längerem Kochen das Silberoxyd in alkalischer Lösung nicht reduciren.

Gerade in dieser partiellen Wirksamkeit des genannten Reagens liegt ein nicht zu unterschätzender Werth desselben, der noch durch den Umstand erhöht wird, dass auch die letzten Reste organischer Zersetzung, wie sie in Form flüchtiger Fäulnisstoffe auftreten, durch dasselbe auf das Sicherste erkannt werden, also dass dieses Mittel zur Nachweisung gerade derjenigen Materien dient, die jedenfalls von vorwiegend physiologischer Bedeutung, sich den Blicken des Chemikers bis jetzt am Vollständigsten entzogen haben.

Zur Auflösung des Silberoxyds bedient man sich am Vortheilhaftesten des unterschwefligsauren Natrons, in dessen Auflösung nicht bloss die Haloidsalze des Silbers, sondern auch das Silberoxyd leicht gelöst wird; und zur Darstellung einer genügend wirksamen, alkalischen, titrirten Lösung verfähre ich in der Weise, dass ich

0,1 Atom salpetersaures Silberoxyd	= 17,0 Grm.
0,4 „ unterschwefligsaures Natron	= 50,0 „
1,2 „ Natronhydrat	= 48,0 „

auf 1 Liter in Lösung bringe. Zu dem Zwecke giesst man die concentrirte Silberlösung in das Gemisch der Natronlauge von bekannten Gehalt und des unterschwefligsauren Natrons, schüttelt und kocht, nachdem man das Volumen der Flüssigkeit auf ein Liter gebracht, während einer Viertelstunde in einem leicht bedeckten Kolben. Durch diese Operation werden die organischen

Stoffe der Lösung selbst zerstört, eine den Letzteren entsprechende Menge Silber ausgeschieden und aus diesem Grunde die im Abkühlen und nach Tagesfrist geklärte Lösung von dem abgeschiedenen Silber abgegossen und in geschwärtzten Glasgefässen an dunklem Orte aufbewahrt.

Der Silbergehalt der Flüssigkeit kann sowohl durch Kochen mit einer Traubenzuckerlösung, sowie auf die später zu beschreibende Weise mittelst Jodkaliumlösung normirt werden.

Zur Verwendung derselben zum Zwecke der Nachweisung organischer Substanzen im Wasser giesst man zu 100 Cc. des letzteren 10 Cc. der ersteren aus einer Giessbürette. Die Anwesenheit löslicher Sulfide bedingt die sofortige Abscheidung von Schwefelsilber; Eisen- oder Zinnoxidulsalze scheiden metallisches Silber ab. Das Klarbleiben der Flüssigkeit in der Kälte spricht für deren Abwesenheit. Erwärmt man nun, so beginnt, neben der Abscheidung weisser Kalk- oder Magnesianiederschläge, bei + 70° die Trübung der Lösungen, herrührend von leicht zerstörbaren organischen Stoffen; man setzt dann das Erwärmen bis zum Kochen des Wassers fort und hört ungefähr nach 10 Minuten, damit auf, sobald sich das Silber unter der schnell sich klärenden Flüssigkeit in Flocken abscheidet.

Zur Feststellung gewisser Wirkungswerthe des Reagens wurden gewogene Mengen chemisch reiner organischer Verbindungen mit der alkalischen Silberlösung behandelt und hierbei zunächst für folgende drei Verbindungen das Reductionsverhältniss normirt:

1 Grm. Traubenzucker scheidet ab	0,900 Grm. Silber
1 „ Harnsäure	1,285 „ „
1 „ Gallussäure	3,812 „ „

Hieraus berechnet sich das Verhältniss von:

2 Atomen Traubenzucker zu	3 Atomen Silber
1 „ Harnsäure	2 „ „
1 „ Gallussäure	6 „ „

Diese Verschiedenheit in der Wirkungsweise organischer Stoffe schliesst indess die Möglichkeit einer Schluss-

folgerung auf den Grad der Reinheit eines Wassers darum nicht aus, weil immer aus der Quantität des abgeschiedenen Silbers auf die Anwesenheit grösserer oder geringerer Mengen leicht oxydirbarer organischer Körper überhaupt gerechnet werden kann; und dass auch die flüchtigen organischen Verbindungen reducirend auf alkalische Silberlösung wirken, beweist die Thatsache, dass durch 1 Liter destillirtes Wasser, wie solches im Dampfkesselbetriebe unter Anwendung eines Dampfwaschapparates aus dem Wasser der Weiseritz in hiesiger Centralstelle erzielt wird, 50 Mgrm. Silber reducirt abgeschieden wurden.

Letzterer Umstand liess es von Interesse erscheinen, über die Quantität der im Destillations- oder Verdampfungsprozess eines Wassers sich verflüchtigenden, organischen Verbindungen ein Urtheil zu erlangen. Zu dem Zwecke wurde das Wasser der Elbe und der Weiseritz sowohl an sich als im destillirten Zustande mit alkalischer Silberlösung behandelt und hierbei folgende Gewichte reducirten Silbers erhalten:

Ein Liter reducirt	an sich	destillirt
Vor der Stadt Dresden geschöpftes Elbwasser	0,120 Gm. Silber	0,025 Gm. Silber
Hinter der Stadt Dresden geschöpftes Elbwasser	0,249 " "	0,029 " "
Aus dem Wasserfang geschöpftes Weiseritzwasser	0,261 " "	0,144 " "
Weiseritzwasser, aus einem Bassin des botanischen Gartens entnommen, in welchem es unter dem Einfluss einer sehr üppigen Vegetation stand	0,162 " "	0,012 " "

Diese Zahlenwerthe gestatten einen Einblick in die Veränderungen der Flusswässer unter verschiedenen Einflüssen, und beweisen zunächst, dass die einem Flusswasser zugeführten organischen Abfälle einer Stadt erst durch längere Berührung mit dem Wasser und mit der Atmosphäre flüchtige Form annehmen, denn die Verunreinigung der Elbe durch die Einflüsse der Städte ist zwar hervor-

ragend an nicht flüchtigen, organischen und die Silberlösung reducirenden Bestandtheilen, wogegen eine merkliche Zunahme an flüchtigen Stoffen nicht stattgefunden hat. Sodann bewiesen die verschiedenen Reductionswirkungen des Weiseritzwassers, welchen Einfluss das Pflanzenleben auf die organischen Verbindungen des Wassers ausübt. Die bedeutende Abnahme der flüchtigen, organischen Verbindungen im Destillate des Bassinwassers spricht dafür, dass die Pflanzen sich vorwaltend flüchtiger, also im hohen Grade der Zersetzung begriffener organischer Verbindungen des Wassers zu ihrer Ernährung bedienen und berechtigt zu der Annahme, dass die gelösten organischen Verbindungen in Wasser erst diesen Grad der Veränderung annehmen müssen, ehe sie dem Pflanzenleben dienstbar werden können.

Aus dem bisher Mitgetheilten geht gleichzeitig hervor, dass der Glühverlust eines Wasser-Verdampfungs-Rückstandes den ganzen Gehalt organischer Verbindungen nicht repräsentirt, sowie durch dessen Ermittlung ein Rückschluss auf den Nutzwert des Wassers um so weniger sicher zu ziehen ist, als die organischen Verbindungen sich der weiteren Untersuchung zum Theil im Verdampfungsprozesse entziehen und andererseits nur ein Theil der nicht flüchtigen organischen Stoffe sich durch lockere Zusammensetzung und durch auf ihrer leichten Zersetzbarkeit beruhende physiologische Wirkungen charakterisirt. Hierfür geben folgende Beispiele einen Beweis:

1 Liter Wasser lieferte:	Glühverlust	reducirtes Silber
Aus dem ausser Gebrauch gesetzten Brunnen d. Entbind.-Inst. in Dresden	0,392 Grm.	0,293 Grm.
Aus dem botan. Garten in Dresden	0,164 „	0,014 „

Gleichzeitig war durch das Nessler'sche Reagens in dem ersteren Wasser eine sehr starke rothe Fällung bewerkstelligt und dadurch die Anwesenheit bedeutender Ammoniakmengen constatirt worden, während das Wasser des letzten Brunnens durch dasselbe Reagens kaum gelb gefärbt erschien.

Im Verlaufe der weiteren Arbeiten stellte sich, als ferneres, sehr wichtiges Resultat heraus, dass der Ammoniakgehalt eines Wassers seiner Reductionswirkung auf organische Silberlösung nahezu proportional ist, so dass wir im Besitz dieser Methode und in der Ammoniakbestimmung vorläufig die hervorragendsten Reactionen zur Werthbestimmung eines Wassers besitzen, während der Salpetergehalt des Wassers nur sehr untergeordnete Bedeutung zu haben scheint, wenigstens in keiner Weise als hauptsächliches Entscheidungsmittel über den Nutzwert eines Trinkwassers Verwendung finden darf, wie diess z. B. bei Untersuchung und Beurtheilung der Dresdner Brunnen noch vor kürzerer Zeit von Seiten der städtischen Wohlfahrtsbehörde geschehen ist.

Dass organische Substanzen, welche reducirend auf die alkalische Silberlösung wirken, eine leicht bewegliche Molecularform besitzen, d. h. leicht zersetzbar sein müssen, geht aus dem oben Mitgetheilten hervor, und gerade hierin liegt der Werth des hier eingeführten Reagens für die Beurtheilung der Genussfähigkeit eines Wassers. Das qualitative und quantitative Verhalten des Traubenzuckers, der Harnsäure und der Gallussäure beweisen, wie die am leichtesten spaltbare Gallussäure dem Silberoxyd die meisten Angriffspunkte bietet und die grössten Quantitäten Silber abscheidet. Somit gestattet uns die Menge des in einem untersuchten Wasser abgeschiedenen Silbers zwar kein sicheres Urtheil über die Zusammensetzung und absolute Quantität der organischen Substanzen im Wasser überhaupt, wohl aber einen Schluss auf leicht zersetzbare oder bereits im Zersetzungsprozess begriffene, daher hygiënisch besonders wichtigen, organischen Materien, wahrscheinlich von vorwaltend contagiösem Character, oder zur Annahme eines solchen vorzüglich geeignet.

Hierfür spricht der Umstand, dass weder ein reiner Amylumkleister, mit Wasser entsprechend verdünnt, noch reinstes weisse Gelatine, in Wasser aufgeweicht und gelöst, wesentlich reducirend auf Silberlösung wirken; überlässt man aber diese Substanzen in der Lösung sich selbst, so

tritt schon nach wenigen Tagen eine sehr schnell vorschreitende Reductionswirkung, der alkalischen Silberlösung gegenüber, auf.

Milchsäure und milchsäure Salze an sich reduciren die alkalische Silberlösung nicht; fügt man aber Milchsäure zu einem Amylumkleister, überlässt das Gemisch nur 24 Stunden bei mittlerer Temperatur sich selbst, so reichen schon wenige Tropfen der milchsäueren Flüssigkeit hin, um in der Silberlösung der Traubenzuckerlösung gleiche Wirkungen hervorzurufen.

Aus 100 Grm. frischen Harn wurde nach Zusatz von alkalischer Silberlösung 0,701 Grm. abgetrennt und diese Menge lässt, wenn wir hier die reducirende Wirkung der Harnsäure als Norm gelten lassen wollen, auf die Anwesenheit von 0,540 Grm. leicht zersetzbarer organischer Stoffe schliessen. Beim Glühen des aus der gleichen Menge Harn erhaltenen Verdampfungsrückstandes im Gewicht von 3,740 Grm. verlor der Letztere 2,196 Grm. an Gewicht. Wollte man diesen Gewichtsverlust auf Rechnung der organischen Substanz überhaupt schreiben, so würde man, da auch Ammoniaksalze im Harn enthalten sind, einen ebenso grossen Irrthum begehen, als wenn man die Zusammensetzung der Asche im Harn den in denselben gelösten Salzen gleich halten wollte. Nachdem derselbe Harn aber 8 Tage sich selbst überlassen gewesen, wurden durch 100 Grm. desselben 1,316 Grm. Silber reducirt. Aus allen diesen Beispielen geht hervor, dass Flüssigkeiten, welche organische Stoffe gelöst enthalten, die mehr oder weniger leicht spaltbar sind und schnell in Fäulniss übergehen, nicht nach dem Gesamtgehalt des Glühverlustes, auch nicht nach der Menge der durch Verbrennung im Sauerstoffstrom gefundenen organischen Masse, wie Frankland vorgeschlagen hat, sondern nach dem reducirenden Einfluss auf alkalische Silberlösung dann zu beurtheilen sind, sobald man über deren organische Verbindungen und den hygiënischen Character derselben anderweite Schlüsse ziehen will.

Was nun die Verfahrensweisen bei der Verwendung

der alkalischen Silberlösung betrifft, so ist zunächst hervorzuheben, dass die Letztere, wie schon angedeutet, nicht ganz unempfindlich gegen das Licht ist und daher in dunklen Glasgefässen aufzubewahren, sowie nur aus einer Giessbürette, nicht aber aus einer Quetschhahnbürette abzumessen ist. Zur Bestimmung des Silbergehaltes des Reagens, wie des reducirten Silbers in den untersuchten Flüssigkeiten verwende ich mit Vortheil ein Titrirverfahren mittelst Jodkaliumlösung, deren Gehalt vorher auf gewichtsanalytischem Wege durch Ausfällung des Jods als Jodsilber bestimmt war und welche so concentrirt gewählt wird, dass 1 Liter nicht mehr als 16,620 Grm. reines Jodkalium gelöst enthält und daher nicht mehr als 10,800 Grm. Silber anzeigt.

Um sodann mit dieser Jodkaliumlösung den Silbergehalt der alkalischen Flüssigkeit zu bestimmen, misst man 10 Cc. der Letzteren in ein Becherglas, verdünnt mit der drei- bis vierfachen Menge destillirten Wassers und lässt dann aus der Bürette die Jodkaliumlösung zufließen. Gleichzeitig hält man in einem Probirröhrchen eine Mischung gleicher Volumina einer Lösung von doppelt-chromsaurem Kali, reiner Salzsäure und Amylumkleister bereit und beobachtet nun, wenn die Niederschläge an Jodsilber schwächer auftreten, ob und wann durch einen Tropfen der Chromsäurelösung auf einer Porzellanschaale ein Tropfen der Jodsilberflüssigkeit aus dem Becherglase schwach gebläut wird. Die Reaction, welche schon durch den geringsten Ueberschuss an Jodkalium in der Flüssigkeit herbeigeführt wird, ist so empfindlich, dass ich das Verfahren selbst mit grossem Vortheil zur Titrirung des Chlorgehaltes der Brunnenwässer angewendet habe. Lässt man nämlich das Chromsäurereagens mit einem Tropfen der Jodsilberflüssigkeit zusammenfließen, so bildet sich bei gegenseitiger Berührung sofort ein blauer Rand, sobald ein Ueberschuss von Jodkalium erreicht ist. Eine Zersetzung des gleichzeitig mit übergeführten Jodsilbers tritt erst nach sehr langer Berührung beider Tropfen ein und kann zu keinerlei Täuschung Veranlassung geben. Sollte

man von der Jodkaliumlösung schon zu viel zugesetzt haben, so lässt sich durch Zusatz von alkalischer Silberlösung die zu stark auftretende Bläuung wieder entsprechend abschwächen.

Für die zu den obigen Versuchen verwendete Jodkaliumlösung war ein Gehalt festgestellt, nach welchem durch 100 Cc. der letzteren 0,970 Grm. Silber angezeigt wurden. Von dieser Lösung wurden, zur Zersetzung von 10 Cc. alkalischer Silberlösung, 11,1 Cc. gebraucht, also in der Silberlösung $\frac{0,970 \cdot 11,1}{100} = 0,1067$ Grm. Silber auf 10 Cc., 1,067 Grm. auf 100 Cc. festgestellt.

Zur Untersuchung der Veränderungen eines Quellwassers, welches zur Speisung eines Teiches in der Nähe von Dresden diente, wurde sowohl das Quellwasser, wie das Teichwasser mittelst Silberlösung titirt, um einen Schluss auf den Gehalt fäulnissfähiger, organischer Stoffe zu erlangen.

Zu dem Zwecke wurden von jedem dieser Wässer 100 Cc. in Bechergläser gemessen, zu jeden 10 Cc. alkalische Silberlösung zugefügt und sodann jedes 10 Minuten gekocht.

Nach dem Erkalten der getrübten Flüssigkeiten wurde jedes mit Jodkalium titirt.

Hierbei mussten zu dem Quellwasser 10,8 Cc., zu dem Teichwasser 11,03 Cc. Jodkaliumlösung bis zum Eintritt der Jodreaction unter dem Einfluss von Chromsäure gefügt werden. Es war demnach durch

$$\text{das Quellwasser } \frac{11,1 - 10,8 \cdot 1,067}{100} = 0,0032 \text{ Grm. Silber}$$

$$\text{das Teichwasser } \frac{11,1 - 11,03 \cdot 1,067}{100} = 0,0007 \text{ „ „}$$

reducirt worden.

Das Verhältniss der fäulniss- oder gährungsfähigen Substanz in dem Quellwasser zu der des Teichwassers ist sonach durch die Silbermenge = 32 : 7 ausgedrückt und hierdurch dargethan, wie durch die Vegetation in den Teichen der Gehalt an organischen Substanzen im Wasser

vermindert, das Wasser selbst also wesentlich verbessert wird.

Noch will ich nicht unerwähnt lassen, dass eine aus Quecksilberchlorid, Antichlor und Aetznatron dargestellte alkalische Quecksilberlösung ähnlich wie Silberlösung zur Nachweisung leicht oxydirbarer organischer Stoffe im Wasser Verwendung finden kann, jedoch wegen der Schwierigkeiten, welche sich einer maassanalytischen Bestimmung entgegenstellten, nicht mit Vortheil zu gleichem Zwecke Verwendung finden konnte.

II.

Beitrag zur Ammoniakbestimmung in Brunnen- und Flusswässern mittelst des Nessler'schen Reagens;

von

E. Schürmann.

Die im Laboratorium der chem. Centralstelle angestellten Versuche, mittelst des Nessler'schen Reagens zu einer maassanalytischen Bestimmungsmethode des Ammoniaks zu gelangen, haben mich mit verschiedenen Eigenthümlichkeiten der Reaction bekannt gemacht, deren ich noch nicht Erwähnung gethan finde und die wohl geeignet sind, die Genauigkeit der bisher empfohlenen colorimetrischen Prüfung in Frage zu stellen.

Häufig bleibt bei ammoniakhaltigen Wässern die Färbung auf Zusatz von 1 Cc. des Reagens ganz aus oder tritt nur sehr schwach ein, verstärkt sich dann aber auf weitem Zusatz desselben.

Der Grund dieser Erscheinung ist meist der, dass bei geringem Zusatze von Nessler's Reagens die Menge des in demselben enthaltenen freien Alkalis zu gering ist, die Ammoniaksalze des Wassers zu zerlegen. Beweis dafür ist, dass Zusatz von Natronlauge die Reaction verstärkt.

Auch Nessler weist¹⁾ auf diese Verstärkung der Reaction durch Alkalizusatz hin, sowie auch auf die Abhängigkeit derselben von der Temperatur.

Diese Abhängigkeit besteht in einem Verschwinden der Farbe bei Temperaturerhöhung. In andern Fällen tritt die Reaction nicht ein, weil die Mengen von Ammon- oder Alkalisalzen im Verhältniss zur Menge des Reagens zu gross sind.

So verhinderte 1 Cc. einer Cyankaliumlösung = 3,79 Mgrm. KCy die Gelbfärbung von 100 Cc. destillirten Wassers durch im Mittel von 4 Versuchen 2,2 Cc. Nessler's Reagens, während ohne Cyankalium das Wasser von 1 Cc. orangeroth gefärbt erschien.

Den vorhandenen Niederschlag lösen, resp. es bringen die Färbung zum Verschwinden, ausser Cyankalium noch sehr leicht unterschwefligsaures Natron, von dem eine Lösung von 20 Grm. auf 100 Cc. gleiche Volumina Nessler'sches Reagens entfärbt.

Weniger leicht und rasch wirken Jodkalium, Chlorkalium, Chlornatrium, oxalsaures Ammon, Salmiak.

Letzterer wirkt in so fern eigenthümlich, als man zur Entfärbung der Flüssigkeit nicht wie bei Anwendung von Kali- oder Natronsalzen Mengen gebraucht, die lediglich denen des zugesetzten Reagens proportional sind, sondern es werden in diesem Falle bei einem Ammoniakgehalt des Wassers diesem entsprechende Mengen weniger gebraucht.

			berechn.
100 Cc. aq. dest.	+ 0,95 Cc. Nessler	gobr. 3,8 Cc. NH ₄ Cl	3,76
do. + 0,3 Mgr. NH ₄ Cl = 3 Cl	+ 1,47 "	" "	5,3 "
do. + 0,2 "	" "	+ 0,97 "	" "
do. + 1,0 "	" "	+ 1,33 "	" "
			3,86
			5,28

Man sieht, dass der Minderverbrauch dem vorher zugesetzten Salmiakgehalt proportional ist. Doch lässt sich, in Folge der langsamen Reaction und schwach grünen Farbe gegen Ende des Versuchs hierauf leider keine quan-

¹⁾ Zeitschr. anal. Chem. 7, 415.

376 Aarland u. Carstanjen: Zur Electrolyse

titative Bestimmung gründen, da das Ende der Reaction nicht deutlich zu erkennen ist.

Ebenso wenig gelangte ich zu einer genauen Bestimmung mittelst der Sublimatlösung, da die sämtlichen Reagentien, Jodkalium, Zinnchlorür, Kupfer- und Zinkblech ebensowohl auf den in der Flüssigkeit suspendirten Niederschlag, als auch auf das freie Quecksilbersalz wirkten.

Da nun auch die colorimetrische Probe je nach dem Gehalt der zu verwendenden Flüssigkeiten an freiem Alkali oder an Alkali- oder Ammonsalzen verschiedene Resultate giebt, die ihre Genauigkeit vollständig illusorisch machen, so folgt, dass ein genaues Reagens auf Ammoniak unter den Verhältnissen, wie sie bei Untersuchung der Brunnen- und Flusswässer auftreten können, noch nicht bekannt ist.

Zur Electrolyse der Itaconsäure;

von

G. Aarland und E. Carstanjen.

Die ungesättigten zweibasischen Säuren, Fumar- und Maleinsäure wurden 1864 von Kekulé¹⁾ in Bezug auf das Verhalten ihrer neutralen Kaliumsalze bei der Electrolyse untersucht; dieser Chemiker beobachtete dabei das Auftreten von Acetylen und Kohlensäure am (+) Pol, während am (—) Pol Bernsteinsäure, und zwar aus beiden Säuren dieselbe Bernsteinsäure gebildet wurde. Kekulé liess unentschieden, ob das bei der Electrolyse der zwei isomeren Säuren auftretende Acetylen identisch oder isomer sei, da es ihm an Material zur näheren Untersuchung fehlte, er glaubte einige Verschiedenheiten in dem Verhalten der beiden Gase zu beobachten.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 131, 79.

Es scheint uns unzweifelhaft, dass wirklich zwei isomere Modificationen des Acetylen existiren können, und dass dieselben die Verschiedenheit der Fumar- und Maleinsäure bedingen, wie Kolbe¹⁾ dies schon früher ausführlich erörtert hat. Es wäre gewiss vom höchsten Interesse, die beiden isomeren Acetylene darzustellen und einer vergleichenden Untersuchung zu unterwerfen. Die Schwierigkeiten in der Beschaffung des Materials haben uns indess vorläufig auf die Darstellung und Untersuchung derselben verzichten lassen.

Diese Schwierigkeiten sind nun nicht vorhanden bei den zweibasischen ungesättigten Säuren, welche als Radical das nächst höhere Homologe des Acetylen, das Allylen, enthalten.

Auch vom Allylen kennen wir bisher nur eine Modification, während die Theorie deren mindestens drei erwarten lässt. Durch electrolytische Zersetzung der isomeren Itacon-, Citracon- und Mesaconsäure hoffen wir verschiedene Allylene zu erhalten.

Eine kurze Notiz von Kekulé²⁾, nach welcher derselbe aus der mit Fumarsäure homologen Itaconsäure bis jetzt kein dem Acetylen ähnliches Gas (Allylen) erhalten konnte, hat uns nicht abgeschreckt, da Kekulé offenbar nur von einem vorläufigen Versuch spricht, welchen er wie es scheint seit jener Zeit (1864) nicht wiederholt hat. Wir haben mit der Electrolyse der Itaconsäure begonnen und können darüber zunächst Folgendes mittheilen.

Eine vollständig gesättigte wässrige Lösung von itaconsaurem Kali wurde in dem von Kolbe (a. a. O.) beschriebenen Apparat, durch einen, mittelst 6 Bunsen'scher Elemente erzeugten Strom in der Weise electrolysirt, dass das am (+) Pol entwickelte Gas, nachdem es mit concentrirter Kalilauge von Kohlensäure befreit war, ein System von aussen geschwätzter Woulf'scher Flaschen durchstreichen musste, welche mit einer concentrirten

¹⁾ Lehrb. d. org. Chemie 2, 576 ff.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 131, 88.

378 Aarland u. Carstanjen: Zur Electrolyse etc.

ammoniakalischen Silberlösung gefüllt waren. Es schied sich in denselben, sobald die Gasentwicklung in Gang kam, ein weisser flockiger Niederschlag ab, welcher mit grosser Hartnäckigkeit an den Glaswandungen haftete (eine Eigenschaft, welche Liebermann¹⁾ beim Allylsilber hervorhebt), und welcher, in feuchtem Zustande dem Licht dargeboten, sich sehr bald schwärzte. Unter dem Mikroskop zeigte sich der Niederschlag aus verfilzten feinen Nadeln bestehend. Beim Uebergiessen mit Mineralsäuren entwickelt er unter Aufbrausen den charakteristischen Geruch des Allylen. Um den Körper zur Analyse rein zu erhalten, wurde aus dem ursprünglichen Niederschlage Allylen frei gemacht und von Neuem in eine ammoniakalische Silberlösung geleitet; der hierbei ausgeschiedene schneeweisse Niederschlag wurde im Dunkeln bei 60—70° rasch getrocknet und analysirt. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,178	Substanz gaben	0,174 AgCl	oder	0,1809 Ag,	entspr.	73,5 p.C. Ag.
0,342	"	"	"	0,329 AgCl	"	0,247 Ag, " 72,5 p.C. Ag.
0,188	"	"	"	0,169 CO ₂	"	0,046 C und
				0,046 H ₂ O	"	0,00511 H, entspr. 24,4 p.C. C
						und 2,70 p.C. H.

Die Formel C₃H₃Ag (Allylsilber) verlangt:

		Ber.	Gef.
C ₃	36	24,4	24,4 — —
H ₃	3	2,04	2,7 — —
Ag	108	73,56	— 73,5 72,5.
	<u>147</u>	<u>100,00.</u>	

Die Itaconsäure scheint bei der Electrolyse ganz glatt zu zerfallen, wenigstens haben wir bis jetzt am (+) Pol ausser Kohlensäure und Allylen keine andern gasförmigen Producte, weder Kohlenoxyd noch Propylen auffinden können. Ob Malonsäure auftritt, zu welcher nach Berthelot Allylen leicht oxydirt wird, hoffen wir später zu constatiren. Am (—) Pol erwarten wir die Entstehung von Brenzweinsäure.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 135, 269.

Wir wollen mit dieser kurzen Notiz nur das Entstehen von Allylen bei der Electrolyse der Itaconsäure constatirt haben, um uns das Recht auf die weiteren, etwas zeitraubenden Arbeiten über isomere Allylene zu wahren.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, Nov. 1871.

Ueber monochloressigsäures und amidoessigsäures Phenol;

von

E. W. Prevost.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Kolbe habe ich unlängst folgende Versuche ausgeführt. — Phenol wurde mit Chloracetylchlorid: $C_2H_2ClO.Cl$ behandelt und das Gemisch so lange erhitzt, als noch Chlorwasserstoffsäure fortging. Bei nachheriger Destillation wurde das zwischen 230° und $235^\circ C.$ übergehende Product gesondert aufgefangen. Die alkoholische Lösung dieses Destillats schied beim langsamen Verdunsten über Schwefelsäure seideglänzende Nadeln ab von der Zusammensetzung: $C_6H_5.O.(C_2H_2ClO)$ d. i. monochloressigsäures Phenol:

0,2665 Grm.	gaben	0,579 Grm.	CO_2	und	0,127 Grm.	H_2O
0,127	"	0,260	" CO_2	"	0,055	" H_2O
0,2295	"	0,578	" CO_2	"	0,114	" H_2O
0,1665	"	0,0345	Grm. Chlor			
0,3385	"	0,0714	"	"		
0,3545	"	0,099	"	"		

	Ber.		Gef.		
C_6	96	56,3	55,8	55,8	55,8
H_7	7	4,1	4,7	4,8	4,8
Cl	35,5	20,8	20,8	21,1	20,8
O_2	32	18,8	—	—	—
	170,5	100,0			

380 Prevost: Ueb. monochloressigsäures etc. Phenol.

Das monochloressigsäure Phenol riecht nach Phenol, reagirt sauer, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei $40,2^{\circ}$ C.

Wird die Verbindung mit alkoholischer Lösung von Ammoniak in einem hermetisch verschlossenen Rohr auf 140° C. erhitzt, so setzt sich daraus beim nachherigen Erkalten eine reichliche Menge von Krystallen ab. Ich habe dieselben in Wasser gelöst, und eine Zeit lang mit Bleioxydhydrat digerirt, hierauf aus der abfiltrirten Flüssigkeit das Blei mit Schwefelwasserstoff gefällt, und das Filtrat erst im Wasserbade eingeeengt, hernach über Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht.

Die so gewonnenen Krystalle sind amidoessigsäures Phenol: $C_6H_5.O.(C_2H_2, H_2N, O)$. Die Analysen gaben folgende Zahlen:

0,2018 Grm.	gaben	0,4674 Grm. CO_2	und	0,110 Grm. H_2O
0,2521	" "	0,584 " CO_2	"	0,140 " H_2O
0,187	" "	0,432 " CO_2	"	0,105 " H_2O
0,8025 Grm.	gaben	27,9 Cbc. Stickstoff		
0,4224	" "	31,8 " "		

Hieraus berechnet sich die Zusammensetzung:

	Ber.		Gef.		
C_6	96	63,6	63,1	63,2	63,1
H_9	9	5,9	6,1	6,2	6,2
N	14	9,3	9,4	9,4	
O_2	32	21,2			
	151	100,0.			

Das amidoessigsäure Phenol krystallisirt in weissen Nadeln, reagirt schwach sauer, ist löslich in Wasser, beinahe unlöslich in Alkohol und Aether. Bei $129,5^{\circ}$ fängt es an zu erweichen; mit steigender Temperatur nimmt es eine dunklere Farbe an, erfährt jedoch bei 133° C. keine weitere merkliche Veränderung. Stärker erhitzt erleidet es schliesslich Zersetzung.

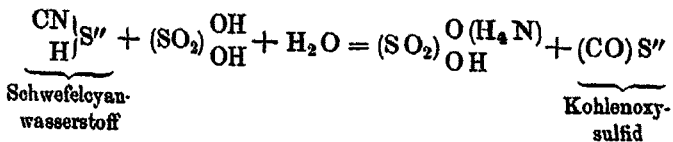
Muthmaassliche Existenz zweier Kohlenoxysulfide;

von

H. Kolbe.

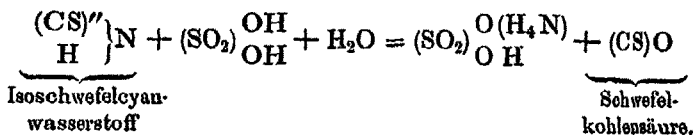
Wenn ich die Grundsätze der modernen Bindungschemie richtig verstehe, so können je ein Atom Kohlenstoff, Sauerstoff und Schwefel bei ihrer Vereinigung nur eine einzige Verbindung, das Kohlenoxysulfid, geben. Ich theile diese Ansicht nicht, bin vielmehr der Ueberzeugung, dass zwei verschiedene Verbindungen von der Zusammensetzung des Kohlenoxysulfids möglich sind, nämlich neben dem eigentlichen Kohlenoxysulfid, d. i. der Verbindung des Kohlensäureradikals CO mit 1 At. Schwefel: (CO)S, noch die Schwefelkohlenensäure, mit welchem Namen ich die mit jener isomere Verbindung bezeichne, welche das Radikal des Schwefelkohlenstoffs (CS) mit ein Atom Sauerstoff verbunden = (CS)O enthält.

Wenn, wie ich vermuthe, das aus Schwefelcyanalium durch Behandlung mit Schwefelsäure entstehende Kohlenoxysulfid Kohlenoxyd und Schwefel enthält, wobei der Zersetzungsprocess nach folgender Gleichung verläuft:

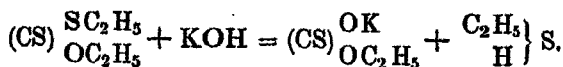


so lässt sich erwarten, dass das jenem Schwefelcyankalium und Schwefelcyanwasserstoff isomere geschwefelte cyansaure Kali, resp. das geschwefelte Cyansaurehydrat: $\begin{array}{l} \text{CS} \\ | \\ \text{H} \end{array} \text{N}$ bei gleicher Behandlung die dem Kohlenoxysulfid isomere Schwefelkohlenensäure liefert:

382 Kolbe: Existenz zweier Kohlenoxysulfide.



Weiter ist voraus zu sehen, dass die durch Einleiten des Kohlenoxysulfids in alkoholische Kalilauge entstehende Verbindung: $(\text{CO}) \begin{array}{c} \text{S K} \\ \text{O C}_2 \text{H}_5 \end{array}$ bloß isomer, nicht identisch mit derjenigen sei, welche Debus aus dem Xanthogensäure-Aether durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge erhalten hat, von der Zusammensetzung: $(\text{CS}) \begin{array}{c} \text{OK} \\ \text{O C}_2 \text{H}_5 \end{array}$, wo der Process im Sinne folgender Gleichung verläuft:



Vergleichende Versuche über diese beiden Körper sind schon von Bender¹⁾ angestellt, welcher ihre Identität für zweifellos hält. Es ist hierbei jedoch zu beachten, dass Bender nur die eine, aus dem Kohlenoxysulfid bereitete, selbst in Händen gehabt hat, dass derselbe ferner von vorn herein an die Verschiedenheit beider Körper nicht geglaubt zu haben scheint, und dass er darum auch die mehrfachen Abweichungen der Angaben von Debus von seinen eignen Beobachtungen vielleicht zu sehr unterschätzt hat.

Ich erachte es demnach als ein nicht überflüssiges noch undankbares Unternehmen, die angedeuteten Punkte einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen. Hr. Salomon hat es übernommen, darüber Versuche anzustellen, deren Ergebnisse, mögen sie meiner Ansicht günstig oder ungünstig sein, später in diesem Journal veröffentlicht werden sollen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 148, 140.

Bestimmungen des Salpetersäuregehaltes in
Regenwasser, Quell-, Fluss- und See-
wässern;

von

Prof. Goppelsroeder.

(Fortsetzung.)

Im Anschlusse an meine S. 139—159 veröffentlichten Mittheilungen vervollständige ich in erster Linie die Reihe der Bestimmungen des Salpetersäuregehalts der atmosphärischen Niederschläge von Anfang Juli bis Ende September 1870.

Nro.	Datum	Regenmenge	Gehalt eines Liters Regen an	
			wasserfreier Salpetersäure.	respective Ammonitrat.
	X. Monat		Gramme.	Gramme.
90	2. Juli	23,5 Mm.	0,0006	0,00088
100	3. "	16,9 "	0,0005	0,00074
101	4. "	3,4 "	0,0005	0,00074
102	5. "	7,7 "	0,0005	0,00074
103	6. "	7,1 "	0,0005	0,00074
104	9. "	14,7 "	0,0004	0,00059
105	10. "	5,8 "	0,0004	0,00059
106	11. "	30,5 "	0,0004	0,00059
107	12. "	0,5 "	0,00066	0,00097
108	20. "	1,1 "	0,0011	0,0016
109	23. "	3,1 "	0,0009	0,0014
110	24. "	14,3 "	0,0005	0,00074
111	25. "	1,4 "	0,0006	0,00088
112	26. "	6,2 "	0,0009	0,0014
113	30. "	3,3 "	0,0009	0,0014
114	31. "	1,9 "	0,0005	0,00074
	XI. Monat			
115	1. August	1,2 "	0,0005	0,00074
116	4. "	6,3 "	0,0005	0,00074

384 Goppelsroeder: Bestimmungen des Salpeter-

Nro.	Datum	Regenmenge	Gehalt eines Liters Regen an		
			wasserfreier Salpetersäure	respective Ammonitrat.	
			Gramme.	Gramme.	
117	5. August	5,8 Mm.	0,0003	0,00044	
118	6. "	1,7 "	0,0006	0,00088	
119	14. "	1,9 "	0,0010	0,00148	
120	15. "	4,4 "	0,00008	0,00011	
121	19. "	6,1 "	0,0005	0,00074	
	XII. Monat				
122	1. September	17,3 "	0,00066	0,00097	
123	21. "	3 "	0,00074	0,00109	
124	22. "	5,8 "	0,00066	0,00097	
125	24. "	6,1 "	0,0006	0,00088	
126	25. "	2,1 "	0,0010	0,00148	
127	26. "	5,7 "	0,00066	0,00127	
128	30. "	1,6 "	0,00066	0,00127	

Es stellen sich die Minimal- und Maximalgehalte einer Million Theile der atmosphärischen Niederschläge an Salpetersäure (N_2O_5), respective Ammonitrat ($N_2H_4O_3$), folgendermaassen für diese drei letzten Monate des Versuchsjahres heraus:

Monat 1871	Gesamtmenge der atmosphärischen Niederschläge	Minimum des Gehaltes einer Million Theile atmosphärischer Niederschläge		Maximum	
		Salpetersäure	Ammonitrat	Salpetersäure	Ammonitrat
Juli	141,4	0,41	0,6	1,1	1,63
August	26,9	0,08	0,11	0,98	1,4
September	41,6	0,6	0,87	1	1,46

Bei den 121 Untersuchungen während der 12 Monate October 1870 bis und mit September 1871 ergab sich als Minimalgehalt einer Million Theile: eine Spur Salpetersäure, resp. Ammonitrat, als Maximalgehalt einer Million Theile: 13,6 Theile Salpetersäure, respective 20,1 Theile Ammonitrat, worin 7,03 Theile Stickstoff enthalten sind.

säuregehaltenes in Regenwasser, Quellwassern etc. 385

Es gelten also die schon für die ersten 9 Monate angegebenen Grenzen.

In zweiter Linie gebe ich nun aber noch die Resultate meiner weiteren Untersuchungen über das Wasser von verschiedenen Flüssen, Seen, Bächen, sowie von guten reinen Quellwassern aus verschiedenen Gegenden.

I. Gehalt eines Liters Bach-, Fluss- und Seewasser an Nitraten, berechnet auf Salpetersäure (N_2O_5) in Grammen:

- | | |
|---|--------|
| 1) Rheinwasser von verschiedenen Stellen bei Basel | |
| a. bei der oberen Fährre zu St. Alban, Ufer Grossbasels, 28. September 1869 | 0,0185 |
| b. bei der unteren Fährre zu St. Johann, Ufer Grossbasels, 28. September 1869 | 0,0155 |
| c. bei der unteren Fährre zu St. Johann, Ufer Grossbasels, 30. Juli 1871 | 0,0004 |
| d. bei der oberen Fährre zu St. Alban, Ufer Grossbasels, 30. Juli 1871 | 0,0009 |
| e. bei der unteren Fährre nächst der Kaserne, Ufer Kleinbasels, 30. Juli 1871 | 0,0007 |
| f. bei der oberen Fährre zunächst dem Waisenhaus, Ufer Kleinbasels, 30. Juli 1871 | 0,0007 |
| g. Mitte des Stromes, auf der Fährre bei Grenzach, 30. Juli 1871 | 0,0007 |
| h. Mitte des Stromes, auf der Fährre bei St. Alban, 30. Juli 1871 | 0,0007 |
| i. am Ufer bei Birsfelden, oberhalb der Stadt Basel, 30. Juli 1871 | 0,0008 |
| k. am Ufer bei Grenzach, oberhalb der Stadt Basel, 30. Juli 1871 | 0,0006 |
| 2) Aarwasser, obere Fährre hinter dem Bahnhofe in Olten, Mitte des Flusses, 12. August 1871 | 0,0010 |
| 3) Wiesewasser, hauptsächlich aus Granit und Gneis kommend | |
| a. in den langen Erlen geschöpft, 30. Juli 1871 | 0,0005 |
| b. bei Maulburg, 28. Juli 1871 | 0,0007 |
| 4) Wasser der Erdgolz, bei Liestal, nächst dem Schiessplatze, hauptsächlich aus Jurakalk kommend, 29. Juli 1871 | 0,0032 |
| 5) Birwasser, aus Jurakalk kommend | |
| a. oberhalb Mönchenstein, gegen Dornachbruck zu, 30. Juli 1871 | 0,0021 |
| b. bei Birsfelden, 30. Juli 1871 | 0,0020 |
| c. bei St. Jacob, 30. Juli 1871 | 0,0009 |
| 6) Birsigwasser, aus Jurakalk kommend, zwischen Binningen und Bothningen, 30. Juli 1871 | 0,0050 |

386 Goppelsroeder: Bestimmungen des Salpeter-

7) Rümelinbach, Abzweigung vom Birsich, Diluviumwasser dazukommend	
a. bei Binningen, 30. Juli 1871	0,0011
b. bei Basel, 30. Juli 1871	0,0007
8) Wasser des Vierwaldstädtersees bei Beckenried, 12. October 1870	0,0022
9) Wasser vom Seeboden bei Lenzkirch, Schwarzwald, 8. August 1871	0,0011
10) Wasser vom Schluchsee, Schwarzwald, 10. Aug. 1871	0,0010
11) Wasser vom Titisee, Schwarzwald, 10. Aug. 1871 (Granit und Gneiss hauptsächlich)	0,0008

II. Gehalt eines Liters guten Quellwassers an Salpetersäure (N_2O_5) in Grammen:

A. Quellwasser im Canton Baselland.

1) Laufendes Brunnenwasser (Gestadeckbrunnen) in Liestal von zwei Zuflüssen vom Schleifberg her, Jurakalk, 29. Juli 1871	0,0036
2) Laufendes Brunnenwasser, vom Oristhale kommend, mittlerer und oberer Jura, 29. Juli 1871	0,0048
3) Laufendes Brunnenwasser links am Wege von Liesthal nach Schauenburg, beim alten Spitalgottesacker, mittlerer Jura, 29. Juli 1871	0,0007
4) Laufendes Brunnenwasser A in Frenkendorf, vom Adlerberge kommend, mittlerer Jura, 29. Juli 1871	0,0007
5) Laufendes Brunnenwasser B in Frenkendorf, vom Adlerberge kommend, 29. Juli 1871	0,0036
6) Laufendes Brunnenwasser in Mönchenstein, mittlerer und oberer Jura, 30. Juli 1871	0,0020
7) Laufendes Brunnenwasser zu den drei Linden in Oberdornach, oberer Jura, 1. August 1871	0,0101
8) Laufender Brunnen am Holzenberg bei Zytzen, mittlerer und oberer Jura, 11. October 1871	0,0014
9) Laufender Brunnen in Brezwyl, unterer Jura, Muschelkalk, 11. October 1871	0,0019
10) Untere Quelle Beygenweide bei Bubendorf, mittlerer und oberer Jura, 20. Juli 1871	0,0027

B. Quellwasser im Canton Solothurn.

1) Vereinigte Augenstein- und Grellingen Quellwasser, aus Corallenkalk kommend,	
a. 22. Juli 1871	0,0025
b. 24. Juli 1871	0,0030
2) Frohburg bei Olten, Quelle hinter dem Gasthause, mittlerer Jura, 2. August 1871	0,0007

säuregehaltenes in Regenwasser, Quellwassern etc. 387

- | | |
|--|--------|
| 3) Wartburg bei Olten, sogenanntes Sählchlössli, weisser Jurakalk, 14. August 1871 | |
| a. Südwestl. Quelle, Temp. 11° R., 50' tiefer als die Quelle b | 0,0004 |
| b. östliche Quelle, Temp. 10° R., 688 Meter über Meer | 0,0005 |
| 4) Laufendes Brunnenwasser beim Bahnhofs in Olten, oberer Jura, 12. August 1871 | 0,0087 |
| 5) Gemeindequelle in Olten, westlich von der Säge, oberer Jura, 12. August 1871 | 0,0039 |
| 6) Privatquelle in Olten, bei der Säge, untere Quelle, oberer Jura, 12. August 1871 | 0,0060 |
| 7) Noch nicht gefasste Quelle bei Olten, oberer Jura, 12. August 1871 | 0,0032 |
| 8) Oberer Riehenwilhof, Gemeinde Hügendorf bei Olten, oberer Jura, 15. August | 0,0002 |
| 9) Allerheiligenberg, Gemeinde Hügendorf, Brunnen beim Wohnhause, oberer Jura, 15. August | 0,0011 |
| C. Wasser des Brunnens auf Rigischeideck, Nagelfluh, August 1871 | 0,0019 |
| D. Quellwasser im Grossherzogthume Baden | |
| 1) Hummelquelle an der Wiese bei Lörrach, tertiärer Süswasserkalk, 3. August 1871 | 0,0130 |
| 2) Sodwasser in Lörrach, vortrefflich kühles Wasser, 3. August 1871 | 0,0050 |
| 3) Quellwasser in Lörrach, herkommend zwischen Schädel- und Hühnerberg, mittlerer Jura und Muschelkalk, 3. Aug. 1871 | 0,0114 |
| 4) Quellwasser beim Kloster Weitnau, bunter Sandstein und Granit, 28. Juli 1871 | 0,0007 |
| 5) Laufender Brunnen in Maulburg im Wiesenthale, bunter Sandstein und Muschelkalk, 28. Juli 1871 | 0,0006 |
| 6) Laufender Brunnen in Schopfheim, bunter Sandstein, 28. Juli 1871 | 0,0007 |
| 7) Laufender Brunnen in Schopfheim, aus Kalkstein kommendes Wasser, 28. Juli 1871 | 0,0063 |
| 8) Laufender Brunnen bei Schlechtenhaus nahe Steinen im Wiesenthale, aus buntem Sandsteins kommendes Wasser, 28. Juli 1871 | 0,0110 |
| 9) Brunnen beim Wirthshause zum Sternen, Ende des Höllenthales, zwischen Freiburg im Breisgau und Lenzkirch, Gneiss, 10. August 1871 | 0,0007 |
| 10) Quelle bei Lenzkirch, am Walde neben dem Seeboden, Gneiss, 8. August 1871 | 0,0011 |
| 11) Quellwasser, über Wiesen laufend, bei Unterlenzkirch, Gneiss, 8. August 1871 | 0,0008 |
| 12) Quelle an der Strasse gegen den Rechenfels zu von Unterlenzkirch her, noch nicht gefasst, Gneiss, 8. August 1871 | 0,0022 |

388 Bolas u. Groves: Ueb. Vierfach-Bromkohlenstoff.

Für die oben aufgezählten Bach-, Fluss- und Seewasser ergibt sich der Minimalgehalt eines Liters an Salpetersäure (N_2O_5) zu 0,0008 Grm., der Maximalgehalt zu 0,0155 Grm.

Für die Quellwasser des Wiesenthaler und Schwarzwaldes zu 0,0006 und 0,013 Grm.

Für die Quellwasser im Canton Baselland zu 0,0007 und 0,0101 Grm.

Für diejenigen im Canton Solothurn zu 0,0002 und 0,006 Grm.

Auch hieraus ergibt sich wiederum der bedeutende Unterschied zwischen dem Salpetersäure-, resp. Nitratgehalte der Bach-, Fluss- und Seewasser, namentlich aber reiner Quellwasser einerseits und des städtischen infizierten Grundwassers andererseits. Für die reinen Quellwasser ergab sich als Minimalgehalt an Salpetersäure 0,0002 Grm., als Maximalgehalt 0,013 Grm., fast die Hälfte weniger als der Minimalgehalt zum Beispiele des Grundwassers Grossbasels.

Basel, im October 1871.

Ueber Vierfach-Bromkohlenstoff;

von

Thomas Bolas und Ch. Groves.

(Aus Chem. Soc. J. 1871 [2] 9, 778.)

Ausser den schon von uns veröffentlichten Methoden¹⁾ der Darstellung des Vierfach-Bromkohlenstoffs sind die folgenden von sowohl praktischem, als auch theoretischem Interesse.

¹⁾ Dies Journal [2] 2, 468.

Einwirkung des Broms auf Schwefelkohlenstoff.

Unsere frühere Behauptung, Brom wirke auf Schwefelkohlenstoff gar nicht ein, erfährt eine Berichtigung. Erhitzt man denselben mehrere hundert Stunden lang mit chlor- und jodfreiem Brom auf 180° bis 200° und destillirt dann den neutralen Röhreninhalt, so geht scheinbar ganz unveränderter Schwefelkohlenstoff über; derselbe hinterlässt jedoch nach dem allmählichen Verdunsten einen Körper zurück, der Aussehen und Eigenschaften des Bromkohlenstoffs hat. Wegen der für diese Reaction nöthigen Zeit und der sehr geringen Ausbeute ist diese Darstellungsweise völlig unbrauchbar.

Einwirkung von Brom auf Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart gewisser Bromide.

In unserer ersten Mittheilung hatten wir den bemerkenswerthen Einfluss von Dreifach-Bromantimon auf das Gemenge von Brom und Schwefelkohlenstoff erwähnt. Zum Studium der Einwirkung anderer Bromide wählten wir die der folgenden Elemente: Wismuth, Arsen, Gold, Platin, Cadmium, Zink, Nickel, Eisen, Zinn, Phosphor und Schwefel. Dieselben können in zwei Gruppen getheilt werden; zu der ersten gehören die ersten sieben Elemente, welche ebenso wirken wie das Bromantimon. Immerhin bleibt Bromjod mit einem Ueberschuss von Brom das beste Mittel zur Umwandlung von Schwefelkohlenstoff in Bromkohlenstoff.

Erhitzt man Wismuth mit Schwefelkohlenstoff und Brom im Ueberschuss geraume Zeit, so wird ein grosser Theil des Schwefelkohlenstoffs in Bromkohlenstoff übergeführt. Bromarsen verhält sich ebenso. Das Resultat ist dem mit Antimon erhaltenen gleich. Die drei Elemente verläugnen also auch bei dieser Reaction ihre chemische Aehnlichkeit nicht.

Schwefelkohlenstoff wurde mit einem Aequivalent Wismuth und etwa 9 Aequivalenten Brom im geschlossenen Rohr 60 Stunden erhitzt (auf 180° bis 200°). Der Inhalt

390 Bolas u. Groves: Ueb. Vierfach-Bromkohlenstoff.

noch nach Schwefelbromkohlenstoff (CBr_2S), der später beschrieben ist. Bei Destillation des mit Soda übersättigten Products wurde der Bromkohlenstoff neben wenig unverändertem Schwefelkohlenstoff erhalten. Bei einem in gleicher Weise geleiteten Versuch mit Arsen war die Umwandlung fast noch vollständiger. Auch Gold und Platin lieferten günstige Resultate. Da Cadmium und Zink von trockenem Brom nicht angegriffen werden, mussten dieselben als Bromide angewandt werden. Die Versuche mit diesen und mit Nickel ergaben eine geringere Ausbeute an Bromkohlenstoff. — Die letzten vier der oben genannten Elemente: Eisen, Zinn, Phosphor und Schwefel lieferten schlechte Resultate, wenn auch stets geringe Mengen Bromkohlenstoff erhalten wurden.

Zersetzung des Brompikrins durch die Wärme.

Stenhouse¹⁾ hat beobachtet, dass Brompikrin, auf etwas über 100° erhitzt, sich unter heftiger Explosion zersetzt, und auch wir²⁾ hatten gefunden, dass, wenn wenige Tropfen desselben in einem Probirröhrchen stark erhitzt wurden, eine schwache Verpuffung erfolgte. Wurde jedoch eine grössere Menge vorsichtig erwärmt, so färbte sich die Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Brom dunkelbraun und zersetzte sich ruhig. Daraus kann gefolgert werden, dass der einer hohen Temperatur ausgesetzte Dampf die Explosion verursacht hatte. Dieselbe Erscheinung ist wohl bekannt bei dem Salpetersäureäther und andern Stickstoffverbindungen. Wir wurden in unserer Annahme bestärkt durch die Thatsache, dass bei Destillation von Brompikrin der grösste Theil ruhig überging, dagegen als bei mangelnder Flüssigkeit die Retortenwände stark erhitzt wurden, eine heftige Explosion eintrat, die den Apparat zertrümmerte.

Um genauer die Art der Zersetzung zu erforschen, nahmen wir eine beträchtliche Menge des Körpers in

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 91, 309.

²⁾ Dies Journ. [2] 2, 465.

Arbeit. Wir stellten einen Apparat in folgender Weise zusammen: Der eine Arm eines U förmigen Condensators stand mit einem kleinen Kolben durch eine zweimal rechtwinklig gebogene Glasröhre in Verbindung; der andere Arm communicirte durch eine zweihalsige, concentrirte Schwefelsäure enthaltende Woulff'sche Flasche mit der Atmosphäre; die Röhren ragten in dieselbe hinein, ohne in die Säure zu tauchen. Die Vorlage wurde stets kühl gehalten. Alle Verbindungen waren mit Kautschuk hergestellt.

Wir fanden es zweckmässig, bei jeder Operation 2 bis 300 Grm. Brompikrin anzuwenden, die in dem Kolben vorsichtig erwärmt wurden, bis die Flüssigkeit sich von ausscheidendem Brom tief braun färbte und eine lebhaft Reaction eintrat. Sofort wurde die Wärmequelle entfernt; die Zersetzung ging weiter. Grosse Mengen einer dunkelrothen Flüssigkeit sammelten sich in der Vorlage, während gasförmige Producte entwichen. Nachdem die heftigste Einwirkung vorüber war, wurde 30 bis 40 Stunden schwach erwärmt und Sorge getragen, dass kein Brompikrin überdestillire. Um den Fortgang der Zersetzung im Auge zu behalten, wurde von Zeit zu Zeit eine Probe aus dem Kolben, mit Wasser versetzt, und, wenn dieselbe erstarrte, die Operation unterbrochen. Die dunkelrothe Flüssigkeit aus dem Kólben schied gewöhnlich, nach längerem Stehen, grosse tafelförmige Krystalle von Bromkohlenstoff, CBr_4 , aus. Beim Erhitzen derselben mit Wasser und Soda schmolzen sie zu einem Kuchen, enthielten aber stets Spuren von Brompikrin, das jedoch durch Kochen mit wässriger Cyankalium-Lösung entfernt werden kann; Bromkohlenstoff wird von dieser nicht angegriffen.

Der so gewonnene Bromkohlenstoff enthielt eine geringe Menge eines Oels, das durch starken Druck zwischen Fliesspapier beseitigt wurde. Die mit der reinen Substanz gemachten Analysen ergaben folgende Werthe:

- I. 0,616 Grm. gaben 1,393 Grm. Bromsilber.
- II. 0,4625 Grm. gaben 1,0435 Grm. Bromsilber.
- III. 0,185 Grm. gaben 0,419 Grm. Bromsilber.

392 Bolas u. Groves: Ueb. Vierfach-Bromkohlenstoff.

		Theorie	I.	II.	III.	Mittel
C	12	3,61	—	—	—	—
Br ₄	320	96,39	96,23	96,01	96,36	96,20
	332	100,00.				

I. und II. wurden auf gewöhnliche Weise mit Kalk gemacht, bei III. wurde eine gewogene Menge der Substanz mit einer Lösung von Natriumäthylat in Alkohol in einer geschlossenen Röhre 5 bis 6 Stunden auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser verdünnt und die Analyse in gewöhnlicher Weise vollendet.

Die dunkelrothe Flüssigkeit in der Vorlage wurde zunächst der fraktionirten Destillation unterworfen. Das Destillationsgefäß war mit einem etwa 2 Meter langen Digestionsrohre verbunden, das nahe am Ende durch einen Tubulus mit einer, der bei Zersetzung des Brompikrins gebrauchten, ähnlichen Vorlage in Verbindung stand. Das Thermometer war gerade unter dem Tubulus angebracht. Um, so weit wie möglich, alle gelösten Gase zu vertreiben, wurde zunächst nur so weit erwärmt, dass der im Hauptrohr condensirte Dampf zurückfloss. Nach Verjagung der Gase wurde stärker erhitzt, so dass der Dampf in die Vorlage gelangen konnte. Bei 56° ging der grösste Theil der Flüssigkeit über. Das bei 56° bis 56,5° übergegangene Destillat wurde analysirt:

II. 0,247 Grm. gaben 0,600 Bromsilber.

III. 0,414 Grm. gaben 0,900 Bromsilber.

I. entspricht 93,18 p.C. Brom, II. 92,51 p.C., im Mittel 92,84. Die Lösung glich dem Brom, hatte jedoch einen niedrigeren Siedepunkt, als Brom¹⁾, das bei 59,5° siedet; sie ist übrigens in Wasser leicht löslich. Wird wenig Wasser zugesetzt, so entweicht viel Gas; die Lösung enthält Bromwasserstoffsäure, Salpetersäure und freies Brom. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine farblose,

¹⁾ Da in den Handbüchern so abweichende Siedepunkte des Broms angegeben werden (von 45° bis 63°), so machten wir eine möglichst genaue Bestimmung: bei 761 Mm. Druck fanden wir den Siedepunkt 59,5 bis 59,75.

krystallinische Verbindung von stechendem Geruch, welche die Augen wie Chlorpikrin stark angreift. Kautschuk wird rasch zerstört, indem er aufschwillt und brüchig wird. — Wegen des constanten Siedepunkts der Flüssigkeit sind wir geneigt anzunehmen, dass eine bestimmte Verbindung von Stickstoff, Sauerstoff und Brom vorliegt. Eine solche von der Formel NOBr_4 verlangt 91,42 p.C. Br, wir fanden 92,84.

Nach diesen Versuchen könnte es wahrscheinlich scheinen, dass der mittelst Bromantimon oder Bromjod aus Brompikrin erhaltene Bromkohlenstoff¹⁾ nicht durch diese Agentien, sondern einfach durch Spaltung des Brompikrins unter dem Einfluss der Wärme entstand. Dies ist jedoch nicht der Fall, da bei unsern frühern Versuchen der Kolben in einem Wasserbade erhitzt wurde, und, wie wir gezeigt haben, das Brompikrin allein sich bei 100° nicht zersetzt. Die Einwirkung der Hitze auf das Brompikrin giebt ein einfaches Mittel an die Hand, schnell kleine Mengen Bromkohlenstoff darzustellen. Die Ausbeute beträgt etwa 30 p.C.

Einwirkung von Brom auf Jodoform.

Dieselbe ist bei gewöhnlicher Temperatur von Serullas²⁾ und später von Bouchardat³⁾ studirt worden. Sie fanden, dass ein Bromjodoform CBr_2JH entstand. Von der Voraussetzung ausgehend, dass bei höherer Temperatur und einem Ueberschuss von Brom Bromkohlenstoff erzeugt werden würde, erhitzen wir im geschlossenen Rohr 1 Theil Jodoform mit dem sechsfachen Gewicht Brom 70 Stunden lang auf 180°. Beim Oeffnen entweichen Ströme von Bromwasserstoff. Bromkohlenstoff war vorhanden und wurde durch Pressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten. Bei diesem Versuch war un-

¹⁾ Dies Journ. [2] 2, 465.

²⁾ Ann. de Chim. [2] 34, 225 und 39, 97.

³⁾ Journ. Pharm. 28, 10.

394 Bolas u. Groves: Ueb. Vierfach-Bromkohlenstoff.

zweifelhaft zunächst CBr_2JH entstanden, das durch das gleichzeitig gebildete Bromjod in Bromkohlenstoff umgewandelt wurde.

Einwirkung von Bromjod und Brom auf Chloroform.

Da das letzte Wasserstoffatom im Bromoform bei Einwirkung von Bromjod und überschüssigem Brom ersetzt wurde, glaubten wir, dasselbe würde beim Chloroform unter gleichen Umständen stattfinden und CCl_2Br entstehen. — Trocknes Chloroform wurde mit 1 Theil Jod und 3 Theilen Brom im geschlossenen Rohr 3 Stunden auf 150° erhitzt; dann wurde die Röhre geöffnet, um die Gase entweichen zu lassen, und wieder geschlossen erhitzt. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation, als kein Gas mehr entwich, wurde der neutralisirte Röhreninhalt destillirt; eine farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit ging über und zwar von 95° bis 200° . Aus der Anfangstemperatur geht hervor, dass das Chloroform völlig zersetzt wurde. Der bei 100° bis 130° siedende Theil ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig; die höher siedenden Portionen schieden, wenn sie abgekühlt wurden, grosse farblose Krystalle ab; der zwischen 180° und 200° übergegangene Theil wurde plötzlich fest. Die Masse glich dem Vierfach-Bromkohlenstoff; aus Alkohol umkrystallisirt schmolz sie bei 69° , nach weiterer Reinigung bei 70° . Eine Analyse gab folgende Resultate:

0,199 Grm. gaben 0,466 Chlor- und Bromsilber, entsprechend 0,1546 Grm. Bromsilber und 0,0255 Grm. Chlorsilber, in Procenten 77,82 p.C. Brom und 12,81 p.C. Chlor. Die Verbindung CBr_3Cl verlangt 83,48 Brom und 12,35 Chlor.

Nach nochmaliger Fraktionirung erhielten wir einen Körper, der bei 76° schmolz und nach der Analyse 92,91 p.C. Brom und 3 p.C. Chlor enthielt. Die Substanz schien Bromkohlenstoff zu sein, der durch geringe Mengen CBr_3Cl verunreinigt war. Das Wasserstoffatom des Chloroforms ist allem Anschein nach als Salzsäure ausgeschieden. Die Reaction bedarf noch eingehenderer Untersuchung.

Siedepunkt und spezifisches Gewicht des Bromkohlenstoffs.

Die Bestimmung des Siedepunkts des Bromkohlenstoffs, sowohl des aus Schwefelkohlenstoff, als des aus Brompikrin erhaltenen, wurde bei gewöhnlichem und bei geringerem Druck ausgeführt. Die folgende Tabelle giebt die Resultate:

Druck in Millimetern	Siedepunkt von CBr_4 aus CS_2	Siedepunkt des CBr_4 aus $CBr_4 (NO_2)$
50	101,75	101,75
100	120,50	121,00
228	143,00	143,50
280	150,00	150,50
380	160,25	161,00
480	—	165,50
482	—	169,50
558	—	175,00

Bei 760 Mm. Druck siedet Bromkohlenstoff bei 189,5°, zersetzt sich jedoch ein wenig unter Ausgabe von Bromdämpfen. Schon bei 350 Mm. Druck beginnt die Zersetzung.

Die Bestimmungen des spezifischen Gewichts fielen nicht übereinstimmend aus, wohl wegen der beim Schmelzen entstandenen Höhlungen. Das höchste und wohl richtigste Resultat war 3,42 bei 14°.

Wird Bromkohlenstoff im geschlossenen Rohr auf 200° erhitzt, so tritt Zersetzung ein. Dasselbe erfolgt unter dem Einfluss starken Sonnenlichts; gleichzeitig zeigt der Körper ein Bestreben, nach dem Licht hin zu krystallisiren.

Schwefelbromkohlenstoff.

Um uns zu überzeugen, ob in der That bei Einwirkung von Brom und Jod auf Schwefelkohlenstoff ein intermediärer Körper entstand, der durch Ueberschuss von Soda in Bromkohlenstoff übergeführt wurde, fügten wir zu dem mit Wasser vermengten Producte vorsichtig Soda-lösung zu und trugen Sorge, dass die Flüssigkeit niemals

396 Bolas u. Groves: Ueb. Vierfach-Bromkohlenstoff.

alkalisch wurde. Bei Destillation des schwach gefärbten, mit Chlorcalcium getrockneten Oels ging zuerst Schwefelkohlenstoff über, dann stieg das Thermometer rasch. Zersetzung trat ein; zwischen 150° und 165° destillirte der grösste Theil über. Eine Schwefelbestimmung des bei 165° siedenden Destillats ergab 7,81 p.C., während Schwefelbromkohlenstoff CBr_2S 15,69 p.C. verlangt. Daraus könnte man auf ein Gemenge von Bromkohlenstoff und Schwefelbromkohlenstoff schliessen. Der Geruch erinnert an den des Schwefelchlorkohlenstoffs CSCl_2 . Mit überschüssiger Sodalösung erhitzt geht das Oel sofort in Bromkohlenstoff über. — Sorgfältige Destillation im Vacuum würde vielleicht zum Ziele führen.

Wurde Schwefelkohlenstoff mit Bromjod, Wasser und Ueberschuss von Brom auf 100° erhitzt, so wurde derselbe vollständig zersetzt. Beim Oeffnen der Röhre entwich Gas in Strömen; Bromkohlenstoff konnte nicht nachgewiesen werden. Das Gas, vorwiegend Bromwasserstoff, roch nach Phosgen, wenn auch nicht so ausgeprägt, wie das bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Vierfach-Chlorkohlenstoff erhaltene¹⁾. Höchst wahrscheinlich rührt dieser Geruch von Bromphosgen COBr_2 her, das durch Erhitzen von Bromkohlenstoff mit Schwefelsäureanhydrid sehr wohl entstehen kann, wie ja auch Schützenberger²⁾ Phosgen COCl_2 aus Chlorkohlenstoff CCl_4 erhielt.

Bromkohlenstoff und oxalsaures Silberoxyd.

Beim Erwärmen beider Körper tritt eine lebhaft Reaction ein; Gase entweichen und ein Körper von stechendem Geruch macht sich bemerklich. Bei einem in grösserem Maassstabe angestellten Versuch erhitzen wir 4 Grm. oxalsaures Silberoxyd mit 2 Grm. Bromkohlenstoff in einer starken Glasröhre, deren offenes Ende unter Quecksilber mündete, um die Gase aufzufangen. Ehe die Siedetemperatur des Wassers erreicht war, wurde

¹⁾ Dies Journ. [2] 2, 467.

²⁾ Compt. rend. 69, 352.

Bolas u. Groves: Ueb. Vierfach-Bromkohlenstoff. 397

durch eine heftige Explosion der ganze Apparat zertrümmert. Wir haben deshalb den Versuch noch nicht wiederholt.

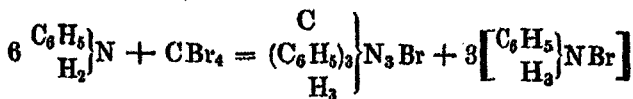
Einwirkung von Ammoniaken auf Bromkohlenstoff.

A. W. Hofmann¹⁾ hat gezeigt, dass durch Einwirkung von Anilin auf Chlorkohlenstoff CCl_4 Triphenyl-

guanidin $\text{N}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{C} \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_3 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\}$ entsteht; er fand ferner²⁾, dass das

Carbotriamin $\text{N}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{C} \\ \text{H}_5 \end{array} \right\}$ (Guanidin) nicht erhalten werden konnte, wenn Ammoniak auf Chlorkohlenstoff, wohl aber wenn es auf Chlorpikrin einwirkte.

Anilin wirkt lebhafter auf Bromkohlenstoff ein, als auf den entsprechenden Chlorkohlenstoff. Wurde 1 Theil des ersteren in 2 Theile Anilin eingetragen und schwach erwärmt, so vollzog sich in wenigen Secunden eine heftige Reaction. Die Flüssigkeit beginnt zu sieden und färbt sich intensiv roth. Beim Erkalten erstarrt die Lösung. Folgende Gleichung erläutert den Vorgang:



In siedendem Wasser lösen sich die Krystalle ein wenig. Durch Kochen mit Alkalien werden die Basen frei: Anilin geht mit den Wasserdämpfen über: Triphenylguanidin bleibt zurück.

Die Analyse der Platinverbindung $2 \left[\text{C}_6\text{H}_5 \left\{ \begin{array}{l} \text{C} \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{N}_3 \text{Br} \right] \text{PtCl}_4$ ergab folgende Zahlen:

0,244 Grm. gaben 0,048 Grm. Pt, entsprechend 19,67; theoretisch 20,04 p.C.

¹⁾ Proc. Roy. Soc. 9, 284.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 189, 107.

398 Bolas u. Groves: Ueb. Vierfach-Bromkohlenstoff.

Einwirkung des Ammoniaks auf Bromkohlenstoff.

Da Anilin auf Bromkohlenstoff stärker reagirt, als auf Chlorkohlenstoff und auch im ersteren Fall ein reineres Product erhalten wird, hielten wir für wahrscheinlich mit Ammoniak ebenfalls ein günstiges Resultat zu erzielen. 2 Theile Bromkohlenstoff wurden mit einer Lösung von einem Theil Ammoniak in 16 Theilen Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Durch Zusatz von Wasser zu der tief gelb gefärbten Flüssigkeit schied sich ein schweres Oel von Geschmack und Geruch des Bromoforms ab; es siedete zwischen 144° und 146° (Siedepunkt nach Borodine¹⁾ 145°).

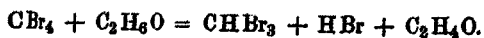
Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,398 Grm. gaben 0,887 Grm. Bromsilber, entsprechend 94,84 p.C.
Theorie 94,86 p.C.

Bromoform scheint das Hauptproduct bei dieser Reaction zu sein; nachdem dasselbe abdestillirt war, wurde durch Behandeln der Lösung mit schwefelsaurem Silberoxyd, Aetzbaryt und Salzsäure Brom entfernt und Chlor dafür eingeführt. Durch Platinchlorid wurde eine geringe Menge der Platinguanidin-Verbindung erhalten.

Einwirkung von Alkohol auf Bromkohlenstoff.

Die Vermuthung lag nahe, das Bromoform sei ohne Mitwirkung des Ammoniaks aus Alkohol und Bromkohlenstoff gebildet worden. Eine Lösung von Bromkohlenstoff in Alkohol wurde längere Zeit auf 100° erwärmt; beim Oeffnen der Röhre trat deutlich der Aldehydgeruch auf. Durch Zusatz von Wasser zu dem Destillat wurde Bromoform abgetrennt. Die Ausbeute betrug etwa $\frac{1}{4}$ des angewandten Bromkohlenstoffs. Die Bildung von Aldehyd und Bromwasserstoff wird durch folgende Gleichung erklärt:



Die theoretische Ausbeute an Bromoform beträgt 76,2 p.C., während wir 75 p.C. erhielten.

¹⁾ Kekulé, Lehrbuch 2, 145.

Gewinnung des Broms aus den Rückständen.

Da die Destillation der Rückstände mit Braunstein und Schwefelsäure mit Uebelständen verbunden ist, suchten wir nach einer bequemeren Methode. Wir fanden am zweckmässigsten, die alkalische bromhaltige Lösung mit saurem chromsauren Kali in Krystallen zu mengen und dann langsam ziemlich concentrirte Schwefelsäure zufließen zu lassen. Nachdem die erste lebhaft Reaction vorüber ist, wird destillirt.

Schliesslich machen wir auf den von Stenhouse construirten Holzkohlenfilter aufmerksam, der uns bei unsern Arbeiten mit Brom sehr genützt hat. Mit demselben und einer entsprechenden Maske für die Augen kann man sich ohne Nachtheil in einer mit Brom stark beladenen Atmosphäre aufhalten.

Chemische Ungebühr und Unsitte;

gerügt von H. Kolbe.

Im Jahre 1856 hatte Béchamp¹⁾ ausführlich mitgetheilt, dass es ihm gelungen sei, die sog. Blutbilder, Albumin, Fibrin u. a., durch Oxydation mittelst übermangansauren Kalis in Harnstoff umzuwandeln. Diese Versuche sind ein Jahr darauf von Städeler²⁾ wiederholt; es hat demselben aber durchaus nicht gelingen wollen, nach Béchamp's Verfahren auch nur eine Spur Harnstoff zu gewinnen. Städeler vermuthet, Letzterer habe Benzoëssäure in Händen gehabt, und diese für salpetersauren Harnstoff gehalten.

Nachdem die Angelegenheit 13 Jahre geruht hatte, und Jedermann glaubte, dass sie von Béchamp todt geschwiegen sei, ist letzterer im vergangenen Jahre³⁾ mit

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [3] 48, 348 ff.

²⁾ Dies Journal, 72, 252.

³⁾ Compt. rend. 70, 866, Aprilheft.

einer neuen Abhandlung über jenen Gegenstand hervorgetreten, worin er eine von der früheren in einem wesentlichen Punkte abweichende, verbesserte Methode beschrieben hat, Albumin zu Harnstoff zu oxydiren, und nach welcher er wiederum Harnstoff erhalten haben will.

Diese neue Methode hat O. Loew¹⁾ sofort geprüft, aber, wie früher Städeler, ein negatives Resultat erhalten. Derselbe vermuthet, dass das, was Béchamp diesmal für Harnstoff ausgegeben, vielleicht salpetersaurer Baryt gewesen sei!

Wie ist es möglich, kann man fragen, dass eine Sache von so grosser chemischer und besonders physiologischer Bedeutung fünfzehn Jahre lang bis heute unentschieden bleiben konnte? Und, wenn Städeler und Loew nach den von Béchamp vorgeschriebenen Methoden keinen Harnstoff erhalten haben, waren sie darum berechtigt, die Richtigkeit der Angaben Béchamp's in Zweifel zu ziehen? Hatte letzterer nicht das Recht, jenen deshalb Vorhalt zu machen und ihnen zu sagen, dass, wenn sie den Harnstoff nach seinen Vorschriften nicht haben darstellen können, daraus nicht folge, dass auch er keinen Harnstoff gewonnen habe?

Merkwürdig — Béchamp hat in seinem zweiten, im vorigen Jahre über jenen Gegenstand veröffentlichten Aufsätze Städeler deshalb nicht getadelt, und was noch seltsamer ist, dessen Namen nicht erwähnt, von seiner Arbeit gar keine Notiz genommen²⁾.

Béchamp hat offenbar gefühlt, dass er kein Recht hatte, Städeler einen Vorwurf daraus zu machen, dass er an der Richtigkeit seiner Versuche zweifelte. Er hat sich

¹⁾ Dies Journal [2] 2, 289.

²⁾ Es soll mich nicht Wunder nehmen, wenn etwa Hr. Béchamp jetzt nachträglich behauptet, er habe von Städeler's Bemerkungen keine Kenntniss gehabt. Wir wissen recht wohl, und haben es oft genug erfahren, dass unsere Nachbarn es verstehen, das, was ihnen unbequem ist, nicht zu lesen; dass ihnen aber nicht die kleinste Notiz entgeht, welche etwa einem französischen Prioritätsrecht nahe zu treten den Anschein hat.

selbst dieses Rechtes begeben dadurch, dass er versäumte, den angeblich gewonnenen Harnstoff zu analysiren, und die analytischen Belege mitzuthemen. — Der Harnstoff ist keine Substanz, deren Aussehn und wovon ein paar oberflächliche Reactionen genügen, die Identität festzustellen. Béchamp ist deshalb ausser Stande, die Vermuthung Städeler's, er habe Benzoësäure für salpetersauren Harnstoff gehalten, und die Annahme Loew's, er habe salpetersauren Baryt statt Harnstoff in Händen gehabt, zu widerlegen.

Man hätte glauben sollen, Béchamp würde, nachdem er sich einmal in die Lage gebracht hatte, Städeler's Zweifel nicht widerlegen zu können, das zweite Mal sich besser vorgesehen, und für die Richtigkeit seiner Angaben analytische Beweise beigebracht haben. Aber auch diesmal beschränkt er sich darauf, zu behaupten, Harnstoff aus Albumin dargestellt zu haben, und muthet den Chemikern abermals zu, ihm ohne Weiteres Glauben zu schenken. — Es ist bemerkenswerth, dass im Schoosse der Pariser Akademie der Wissenschaften, als Béchamp derselben seine Resultate mittheilte, wie es scheint, Niemand darnach gefragt hat, ob er seinen Harnstoff analysirt habe, und ich meine, dass die Akademie zu tadeln ist, weil sie gegen diese leichtfertige und anspruchsvolle Behandlung von Seiten Béchamp's Nichts zu erinnern gehabt hat.

Man wird vielleicht fragen, wie ich dazu komme, erst jetzt, anderthalb Jahre nach der letzten Publikation von Béchamp, jene Sache zu urgiren. Ich würde die Nachsicht, welche wir lange, vielleicht in zu hohem Maasse, gegen kleine und grosse Ungebührlichkeiten unserer Nachbarn auf wissenschaftlichen Gebiete geübt haben, auch im vorliegenden Falle fortgesetzt haben, wenn nicht eben jetzt die Ungebühr in derselben Angelegenheit eine neue Wiederholung erfahren hätte. In No. 21 der *Comptes rendus*¹⁾ (November d. J.) lesen wir, dass Würtz neue Versuche

¹⁾ *Compt. rend.* 1871, 73, 1219.

von E. Ritter über die Umwandlung der Albuminoide in Harnstoff durch übermangansaures Kali der Pariser Academie mitgetheilt hat, wodurch letzterer die Einwürfe namentlich von Loew gegen die Richtigkeit der Angaben von Béchamp beseitigen will.

Und wie überzeugt Hr. Ritter die chemische Welt davon, dass bei jenem Process Harnstoff entsteht, und dass Städeler und Loew nicht richtig gearbeitet haben? — Natürlich durch Analysen des gefundenen Harnstoffs, wird Jeder meinen! — Weit gefehlt. Herr Würtz theilt im Namen des Hrn. Ritter mit, dass derselbe aus 80 Grm. Albumin 0,09 Grm. Harnstoff, aus eben so viel Fibrin 0,07 Grm. und aus der gleichen Menge Gluten einmal 0,29 Grm., ein zweites Mal 0,31 Grm. und ein drittes Mal 0,21 Grm. Harnstoff erhalten, im Ganzen also 0,97 Grm. davon in Händen gehabt habe; aber ob diese 0,97 Grm., welche Menge vollauf genügt hätte, damit eine Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoff-Bestimmung zu machen, wirklich die Zusammensetzung des Harnstoffs haben, wirklich Harnstoff sind, hat er nicht der Mühe werth gehalten, durch die Analyse fest zu stellen. — Wozu soll ichs beweisen, behaupt' ichs doch! scheint auch Hr. Ritter mit Jenem gedacht zu haben, welcher diese Antwort gab, als er um Beibringung von Beweisen angegangen wurde.

Wahrlich, das heisst die Nachsicht und Langmuth der Chemiker aufs Aeusserste treiben. Was Béchamp und neuerdings Ritter¹⁾ unter der Aegide von Würtz,

¹⁾ Ich kann die etwaige nachträgliche Ausrede, die im Namen Ritter's der Pariser Academie gemachte Mittheilung sei als kurze vorläufige Notiz zu betrachten, und es würden die analytischen Belege in der späteren ausführlichen Abhandlung gegeben werden, nicht gelten lassen. Hätte Hr. Ritter wirklich eine Analyse von dem angeblich gefundenen Harnstoff mit günstigem Resultat ausgeführt, so würde Hr. Würtz, zumal nach dem, was vorausgegangen, sicher nicht verfehlt haben, der Academie ausdrücklich zu notificiren, dass Ritter seinen Harnstoff analysirt habe. — So wenig Jemand daran zweifelt, dass es gelingen wird, die Blutbilder durch Oxydation, speciell

der chemischen Welt zu bieten gewagt haben, zeugt von mehr als von Leichtfertigkeit, ist anmaassend, ist beleidigend, und ich meinerseits bin nicht gewillt, dazu länger zu schweigen.

Der gewissenhafte, wahrheitsliebende, solide Naturforscher beweist seine Beobachtungen, so weit irgend möglich, mit Zahlen, so ist es früher immer von den Chemikern gehalten. Leider hat in neuerer Zeit auch bei uns die Unsitte hie und da Eingang gefunden, die Ergebnisse chemischer Untersuchungen ohne die analytischen Belege in chemischen Zeitschriften zu veröffentlichen. Solche kürzere Referate, welche als vorläufige Notizen augenblickliches Interesse haben, verlieren einen grossen Theil ihres wissenschaftlichen Werthes, wenn die Verfasser versäumen, oder es nicht der Mühe werth halten, denselben ausführliche mit Analysen ausgestattete Berichte folgen zu lassen, durch welche der Leser in den Stand gesetzt wird, sich über die Einzelheiten der Arbeit wie über das Ganze ein Urtheil zu bilden.

Halten wir darauf, dass diese Unsitte nicht um sich greift, und dass sie aus der chemischen Literatur wieder verschwindet.

Nachträglich erfahre ich, dass die im vorigen Jahre von Béchamp mitgetheilten Versuche über angebliche Gewinnung von Harnstoff aus den Blutbildern wie von Loew, im hiesigen physiologischen Laboratorium auch von Tappeiner wiederholt sind, und zwar ebenfalls mit negativen Ergebniss.

durch übermangansaures Kali in Harnstoff überzuführen, so haben wir, wie die Sache gegenwärtig liegt, doch ganz und gar das Recht, die bisherigen Angaben von Béchamp und von Ritter für unglaubwürdig zu halten, so lange wenigstens, als die analytischen Belege fehlen. Nach meiner Ansicht hat deshalb auch derjenige Chemiker das Prioritätsrecht auf die in Rede stehende Entdeckung, welcher dieselbe zuerst durch Analysen beweist.

404 Kolbe: Chemische Ungebühr und Unsitte. (Nachtrag.)

Da diese kleine Arbeit, welche bis jetzt bloss in den Berichten der Königlich Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften veröffentlicht ist, in weiteren Kreisen bekannt zu werden verdient, so lasse ich einen Abdruck derselben folgen (s. S. 408).

Leipzig, den 8. December 1871.

Nachtrag.

Nachdem der Anfang des Aufsatzes „Chemische Ungebühr und Unsitte“ bereits fertig gedruckt ist, kommt mir am heutigen Tage das neueste Decemberheft der Comptes rendus, die über die Sitzung der Pariser Akademie der Wissenschaften vom 4. December referierende Nummer 23, zu Händen, welche S. 1323 ein neues die Harnstofffrage betreffendes Elaborat von Béchamp bringt. Da dessen Inhalt in mehrfacher Beziehung merkwürdig ist, so lasse ich davon hier als Nachtrag und zum weiteren Beweise der von Béchamp fortgesetzten „chemischen Ungebühr“ eine Uebersetzung folgen. Dieses Elaborat ist überschrieben:

„Bemerkungen zu der Mittheilung des Herrn
„Ritter betreffend die Bildung von Harnstoff
„aus den eiweissartigen Körpern mittelst über-
„mangansauren Kalis“ von A. Béchamp,

und lautet wie folgt:

„Herr Ritter hat die Thatsache, dass sich durch Einwirkung von übermangansaurem Kali auf die eiweissartigen Körper Harnstoff bildet, bestätigt¹⁾. Ich lasse die Analysen bei Seite, denn diese kommen für den Augen-

¹⁾ Compt. rend. 78, 1219.

blick nicht in Frage. Zu seinen sonstigen Mittheilungen habe ich zwei Bemerkungen zu machen.“

„1) Herr Ritter nennt „neues Verfahren“ das, was ich über diesen Gegenstand in meiner Mittheilung des letzten Jahrs¹⁾ angegeben habe. Das Verfahren ist dasselbe, welches mir schon vor fünfzehn Jahren gestattetete, die Bildung des Harnstoffs nachzuweisen, nämlich die oxydirende Wirkung des übermangansauren Kalis. Nur die Methode der Extraction ist auf Grund einer genaueren Kenntniss der gleichzeitig entstehenden Producte geändert worden.“

„2) Der Verfasser theilt mit, dass er beim Gluten ein anderes krystallisationsfähiges Product, dessen Studium er fortsetzt, erhalten habe. Dies zeigt sich nicht nur beim Gluten. Vergangenes Jahr habe ich die Bildung eines krystallisationsfähigen Barytsalzes bei Anwendung von Albumin angeführt. Aber in meiner Dissertation von 1856, wovon ein Auszug in den „Annales de Chimie et de Physique“ desselben Jahres erschienen ist, habe ich im Allgemeinen die Bildung eines krystallisationsfähigen Körpers bei den Substanzen, mit welchen ich damals arbeitete, nämlich Albumin der Eier und des Serums, Blutfibrin und Gluten, hervorgehoben. Das Gluten und diese anderen Körper sind nicht die einzigen eiweissartigen Substanzen, welche neben Harnstoff noch krystallisationsfähige Verbindungen, Barytsalze oder nicht metallhaltige organische Verbindungen, liefern. Vor der Mittheilung von 1870 hatte ich meine Untersuchungen ausgedehnt auf das Syntonin (Fleischfibrin) des Ochsen und des Hundes (welches ich durch ein besonderes Verfahren in grosser Menge darstelle) und auf die Blutkörperchen. Mit allen diesen Substanzen habe ich neben Harnstoff krystallisationsfähige Verbindungen erhalten. Man kann sie in meinem Laboratorium sehen und vor zwei Monaten hatte ich die Ehre, mit Herrn Balard darüber zu sprechen. Der berühmte Gelehrte wird sich dessen gewiss noch erinnern.

¹⁾ Compt. rend. 70, 866.

Wenn ich heute nicht im Stande bin, mehr Details zu geben, so ist dies nicht einem Mangel an Eifer zuzuschreiben, sondern den schmerzlichen Ereignissen, deren Opfer wir gewesen sind, einer Krankheit, welche mich ein halbes Jahr lang von meinem Laboratorium fern gehalten hat und die mit jenen Ereignissen in naher Beziehung steht, und endlich noch einem Umstande, von dem ich hier nicht sprechen will.“

„Herr Ritter wird, ich bin davon überzeugt, mir die Sorge überlassen, eine Arbeit zu verfolgen, deren Hauptelemente, besonders die Bildung von krystallisationsfähigen Producten oder von solchen, die ein grösseres Vermögen besitzen, die Polarisationssebene abzulenken, als das Albumin selbst, ich zu wiederholten Malen beschrieben habe. Zum Schlusse drücke ich ihm meinen Dank dafür aus, dass er den Widersprüchen ein Ende gemacht, welche zeigen, wie schwierig das Problem ist, dessen Lösung ich mir zur Aufgabe gemacht und dessen Idee und Plan ich in Strassburg nach einem lichtvollen Vortrage des grossen und ewig zu betrauernden Physiologen Küss gefasst hatte.“

So Herr Béchamp. — Wenn ich oben aussprach, der Inhalt vorstehender Bemerkungen sei merkwürdig, so werden einige wenige Sätze, die ich herausnehme, genügen, die Leser wenigstens davon zu überzeugen, dass Hr. Béchamp von den Beweismitteln der Chemie noch immer sonderbare Vorstellungen hat.

Béchamp sagt gleich im ersten Satze: „Herr Ritter hat die Thatsache, dass sich durch Einwirkung von übermangansaurem Kali auf die eiweissartigen Körper Harnstoff bildet, bestätigt“. — In Wahrheit ist die Sache die, dass das, was Béchamp Thatsache nennt, eine auf schwachen Füßen stehende sehr dubiose Vermuthung ist, und dass Hr. Ritter Nichts gethan hat, die Zweifel an der Richtigkeit der Angaben Béchamp's zu heben.

Wenn Hr. Béchamp zum Schluss Hrn. Ritter seinen Dank ausspricht dafür, dass er den Widersprüchen (von Städeler, Loew und Tappeiner) ein Ende gemacht

habe, so zeugt das aufs Neue von einer so merkwürdigen Verwirrung seiner Begriffe von chemischer Beweisführung, von einem so wunderbaren Mangel an chemischer Logik, dass man schon gar nicht mehr darüber erstaunt, dass Hr. Béchamp in seinen „Bemerkungen“ dreist die Worte sagt: „ich lasse die Analysen bei Seite, denn diese kommen für den Augenblick nicht in Betracht (*là n'est pas, pour le moment, la question*).“

Hr. Béchamp, welcher seit 16 Jahren die Chemiker versichert, er habe aus den Eiweisskörpern mittelst übermangansauren Kalis Harnstoff gewonnen, und welcher das Resultat nur einer einzigen Analyse zu veröffentlichen brauchte, um alle Widersprüche sofort verstummen zu machen, erklärt im letzten Augenblicke, wo man mit Spannung seiner Mittheilung der analytischen Beweise entgegen sieht, die Analysen kommen nicht in Betracht, und er lasse sie deshalb bei Seite.

Will etwa Hr. Béchamp mit diesen letzten Worten uns glauben machen, er habe das Oxydationsproduct der Eiweisskörper analysirt, und dasselbe durch die Analyse als Harnstoff erkannt?

Ich lasse es dahin gestellt sein, ob Béchamp davon Analysen wirklich gemacht hat; unzweifelhaft sind dann aber die Ergebnisse derselben der Art gewesen, dass er es vorzieht, sie, wie er sagt, bei Seite zu lassen. Hätte eine einzige Analyse ein auch nur annähernd brauchbares Resultat gegeben, so würde Béchamp sicher nicht versäumt haben, dasselbe, was seine Schuldigkeit war, zu veröffentlichen, und damit dem Streite mit einem Schlage ein Ende zu machen.

Hr. Béchamp hat das nicht gethan, er lässt die Analysen bei Seite, nicht, wie er zu behaupten sich dreistet, weil sie für den Augenblick nicht in Betracht kommen, sondern weil sie nichts taugen, für seinen Zweck nicht brauchbar sind.

Schliesslich noch ein Wort über eine Stelle aus Béchamp's „Bemerkungen“, wo er der schmerzlichen Ereignisse gedenkt, deren Opfer die Franzosen geworden

408 Tappeiner: Ueber die Zersetzung des Eiweisses

seien. Niemand wird dagegen etwas zu erinnern haben, wenn ein französischer Gelehrter der schmerzlichen Ereignisse des vorigen und gegenwärtigen Jahres gedenkt, und damit entschuldigt, dass seine Arbeiten eine Unterbrechung erlitten haben; aber wenn Hr. Béchamp der Hindeutung auf diese schmerzlichen Ereignisse die Bemerkung hinzufügt, die Franzosen seien ein Opfer derselben geworden, so fordert er mit dieser ganz überflüssigen, vom Zaune gebrochenen Aeusserung die Leser zum Widerspruch heraus, und der soll ihm werden.

Unsere Nachbarn mögen sich von dem Glauben entwöhnen, dass sie uns oder irgend Jemand mit Phrasen imponiren, wie die: „wir sind das Opfer der schmerzlichen Ereignisse des Jahres 1870/71.“ Wie alle Welt weiss, und die Aufrichtigen unter den Gebildeten Frankreichs sich selbst sagen, sind sie nicht die Opfer der Ereignisse, sondern ihrer Verblendung und eitlen Ueberhebung geworden. Diess die Antwort auf Béchamp's herausfordernde, höchst überflüssige politische Bemerkung.

Leipzig, 12. December 1871.

H. Kolbe.

Ueber die Zersetzung des Eiweisses durch übermangansaures Kali;

von

H. Tappeiner.¹⁾

Die grosse Entschiedenheit, mit welcher Béchamp²⁾ neuerdings das Auftreten des Harnstoffs unter den Zer-

¹⁾ Berichte über die Verhandlungen der Königl. Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig; aus dem physiologischen Institute zu Leipzig mitgetheilt von C. Ludwig.

²⁾ Compt. rend. 70, 866.

setzungsproducten des Eiweisses durch übermangansaures Kali behauptete, veranlassten mich, trotz der Widerlegung, welche Städeler¹⁾ den früheren Mittheilungen des genannten Chemikers hatte angedeihen lassen, zu einer Wiederholung der Versuche. Bei der Ausführung derselben kam ich schliesslich zu demselben Resultate, welches schon vor Jahren Städeler und das auch vor Kurzem von Loew²⁾ erhalten wurde. Trotzdem dass ich also nach dieser Richtung hin nichts Neues mittheilen kann, glaubte ich die Veröffentlichung der folgenden Zeilen nicht unterdrücken zu sollen, da sie für die Beurtheilung des Verhaltens von Eiweiss gegen übermangansaures Kali nicht ohne alle Bedeutung sind.

In vier Versuchen, die genau nach den Vorschriften Béchamp's ausgeführt wurden, erhielt ich zwar im Verlaufe derselben die von dem französischen Chemiker beschriebenen Erscheinungen, keineswegs aber dasselbe schliessliche Ergebniss wie er. Während nämlich das eingedampfte Filtrat des Schwefelquecksilberniederschlags nach Béchamp grösstentheils in Alkohol sich lösen und daraus Salpetersäure salpetersauren Harnstoff fallen soll, fand ich es in Alkohol unlöslich und aus nichts als salpetersaurem Baryt, dem noch etwas organische Masse anhaftete, bestehend. Nur in einem Falle gelang es mir, durch Alkoholbehandlung eine geringe Menge einer krystallinischen, organischen Substanz, die aber kein Harnstoff war, zu gewinnen. Verdampfung der gleich nach der Oxydation erhaltenen Flüssigkeit hingegen gab jederzeit reichlichen Rückstand an organischer Masse, die sich bei näherer Untersuchung als stickstoff- und auch noch als schwefelhaltig erwies. Die Hoffnung, aus dieser Masse irgend einen vielleicht schwefelhaltigen Körper zu isoliren, gab die Veranlassung zu drei neuen, nach einer etwas modificirten Methode unternommenen Versuchen, die zwar nicht zu den erwarteten Resultaten führten, als Vorarbeit

¹⁾ Dies Journal 72, 251. (1867.)

²⁾ Dies Journal [2] 2, 289.

410 Tappeiner: Ueber die Zersetzung des Eiweisses

für künftige Versuche aber doch vielleicht nicht ganz werthlos sein möchten.

Zwanzig Gramm trocknen Hühnereiweisses wurden mit 200 Grm. übermangansauren Kali's und 500 Cc. Wasser auf dem Wasserbade bis zur völligen Entfärbung erhitzt. Die dabei mit den Wasserdämpfen entweichenden Gase rochen stark nach Methylamin und Ammoniak. Hierauf wurde die Flüssigkeit vom Braunstein abfiltrirt und, mit Schwefelsäure schwach angesäuert, in einer Retorte destillirt.

1) Das Destillat, welches sauer reagirte und stark nach Capronsäure roch, wurde mit kohlen-saurem Baryt neutralisirt und eingedampft. Da das Verhalten der so gewonnenen Salze erkennen liess, dass man es bloss mit einem Gemenge von fettsauren Barytsalzen zu thun hatte, wurde eine weitere Trennung derselben unterlassen, da ja nur das Auftreten der Fettsäuregruppe im Allgemeinen unter den Zersetzungsproducten des Eiweisses für die Erkennung der Constitution desselben von Wichtigkeit ist, das Entstehen dieser oder jener niederen Fettsäure hingegen nur abhängt von der bald mehr bald weniger weit gegangenen Oxydation eines aus dem Eiweiss abgespaltenen, der Fettsäuregruppe zugehörigen Körpers.

2) Der Rückstand in der Retorte wurde vom auskrystallisirten schwefelsauren Kali abgossen und mehrere Male mit Aether ausgeschüttelt.

a. Der Aetherauszug reagirte sauer und hinterliess nach dem Verdunsten einen gelblich gefärbten krystallinischen Rückstand, der alle Eigenschaften der Benzoösäure besass. Die ganze Masse wog ungefähr 0,7 Grm. Zur weiteren Vergewisserung über die Natur der Säure wurde das Kalksalz derselben dargestellt und eine Kalkbestimmung gemacht. Die dabei gefundenen Zahlen stimmen in der That mit der für benzoösäuren Kalk berechneten Kalkmenge überein, wie die Zahlen folgender zwei Analysen ergeben:

Angewandte Substanz	Kalk gefunden		berechnet
	Grm.	Proc.	
in Grm.			in Proc.
0,1189	0,0160	14,04	14,1
0,1047	0,0147	14,04	—

b. Der in Aether nicht lösliche Rückstand wurde zur Entfernung des gelösten schwefelsauren Kalis mit salpetersaurem Quecksilber gefällt, der Niederschlag gut gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Im Filtrat davon fällt salpetersaures Silber einen weissen, körnig krystallinischen Körper, der mit Wasser gewaschen und analysirt sich als oxalsaures Silber erwies. Im Filtrat blieb noch stickstoffhaltige organische Substanz gelöst, auf deren Gewinnung ein dritter Versuch hinzielte, bei dem das schwefelsaure Kali, statt durch salpetersaures Quecksilber, durch Versetzen der Flüssigkeit mit absolutem Alkohol entfernt, diese dann zur Entfernung der Schwefel- und Oxalsäure mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, filtrirt und eingedampft wurde. Es zeigten sich blättchen- und drusenförmige Krystallmassen, die nach wiederholtem Umkrystallisiren ganz das Aussehen von Leucin darboten.

Die Analyse der Kupferverbindung bestätigte die gemachte Diagnose. Da nun Leucin durch übermangansaures Kali in alkalischer Lösung zu Oxalsäure und Valeriansäure oxydirt wird, so muss wohl angenommen werden, dass in diesem Versuche die Oxydation weniger weit gegangen und das Leucin analog seiner Bildung aus thierischen Stoffen durch Behandlung mit Mineralsäuren, erst bei der Destillation mit Schwefelsäure aus Körpern abgespalten worden sei, welche selbst nur unvollständige Zersetzungsproducte des Eiweisses gewesen waren. In der Mutterlauge des Leucins mussten aber noch andere stickstoffhaltige Spaltungsproducte enthalten sein, denn wenn man sie mit dem Knop'schen Reagens behandelte, so gab sie noch merkliche Mengen freien Stickstoffs aus, eine Erscheinung, die bei der erwiesenen Abwesenheit von Ammoniaksalzen nur auf eine ganz bestimmte Körpergruppe schliessen lässt.

Bei der Ausführung dieser Versuche hatte Herr Dr. Hüfner wiederholt die Güte, mich mit seinem Rathe zu unterstützen.

Ueber Zersetzung der löslichen Schwefelmetalle durch Wasser;

von

H. Kolbe.

Durch seine thermochemischen Untersuchungen hat Julius Thomsen u. a. für die Schwefelwasserstoffsäure höchst bemerkenswerthe Resultate gewonnen, welche er, so weit sie für die Frage nach der Basicität des Schwefelwasserstoffs hier in Betracht kommen, in folgenden Sätzen zusammenfasst¹⁾:

„Wenn ein Aequivalent Natron, Baryt oder Ammoniak in wässriger Lösung mit in Wasser gelöstem Schwefelwasserstoff gesättigt wird, so steigt die Wärmeentwicklung proportional der Säuremenge, bis diese zwei Aequivalente beträgt. Eine Vermehrung über zwei Aequivalente hinaus bringt keine bemerkenswerthe Aenderung der Neutralisationswärme hervor.“

„Die durch Neutralisation der Schwefelwasserstoffsäure mit Baryt, Natron und Ammoniak entwickelte Wärme ist um ein Constantes kleiner als diejenige, welche die Neutralisation der Chlorwasserstoffsäure mit den genannten Basen begleitet.“

„Die Schwefelwasserstoffsäure ist als eine einbasische Wasserstoffsäure zu betrachten von der Formel: $H. SH$, in welcher nur das eine Aequivalent Wasserstoff sich auf nassem Wege durch Barium, Natrium oder Ammonium ersetzen lässt.“

¹⁾ Pogg. Ann. 1870, 140, 526 ff.

„Die Lösungen der normalen Schwefelmetalle in Wasser, z. B. Schwefelnatrium, sind als Mischungen von Hydraten und Sulphydraten zu betrachten; in wässriger Lösung existiren die Schwefelmetalle nur als Sulphydrate von der Formel: $R.SH$. Das Radikal: SH vertritt die Stelle des Chlors in der Chlorwasserstoffsäure.“

„Aus der Analogie des Schwefelwasserstoffs mit dem Wasser folgt, dass das Wasser ebenfalls als eine einbasische Säure zu betrachten ist, und dass die rationelle Formel des Wassers $H.OH$ sein muss, ganz in Analogie mit den herrschenden Ansichten der neueren Chemie.“ (?)

Es giebt in der Chemie eine Menge Dinge, welche von dem einen Standpunkt aus betrachtet, vollkommen klar zu liegen scheinen, die aber, wenn wir ihnen gegenüber einen anderen Standpunkt wählen, ein anderes Ansehen haben. So geschieht es nicht selten, dass, wo der Physiker und der Chemiker ein und denselben Gegenstand bearbeiten, beide zu abweichenden Resultaten gelangen; so auch im obigen Falle.

Thomsen hat als Physiker aus seinen thermochemischen Untersuchungen über Schwefelwasserstoff gefolgert, dass derselbe eine einbasische Säure sei, und dass darin der mit 1 At. Wasserstoff in Verbindung gedachte Atomcomplex (SH) die Stelle des Chlors in der Chlorwasserstoffsäure vertrete, dass somit die Schwefelmetalle in wässriger Lösung nur als Sulphydrate existiren.

Weit entfernt, die Richtigkeit der von Thomsen gemachten sehr sorgfältigen Beobachtungen anzweifeln zu wollen, und bei voller Würdigung der hohen Wichtigkeit der Beleuchtung chemischer Fragen von Seiten des Physikers, kann ich als Chemiker mit den von Thomsen aus seinen Beobachtungen gezogenen Schlussfolgerungen mich doch nicht durchaus einverstanden erklären.

Wenn Thomsen den Satz aufstellt, dass die löslichen Schwefelmetalle in wässriger Lösung nur als Sulphydrate existiren, so steht damit die längst bekannte That-

sache im Einklange, dass festes Einfach-Schwefelbarium nach dem Auskochen mit Wasser und beim Erkalten der heissen Lösung Krystalle von Bariumsulfhydrat und Bariumoxydhydrat giebt, und doch ist jener Satz meiner Ansicht nach nur bedingt richtig.

Leitet man in 1 Vol. starker Natronlauge so lange Schwefelwasserstoff, als davon noch aufgenommen wird, und bis die Flüssigkeit stark darnach riecht, und mischt man dem ein gleich grosses Volumen derselben Natronlauge hinzu, so setzen sich aus dieser Salzlösung bekanntlich beim Stehen grosse regelmässig ausgebildete Krystalle in reichlicher Menge ab. Dieselben enthalten Krystallwasser, und werden allgemein als Verbindung von Einfach-Schwefelnatrium mit 9 Molekülen Krystallwasser = $\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$ angesehen. Man kann sie freilich auch als Doppelverbindung von Natriumsulfhydrat und Natriumoxydhydrat plus 8 Mol. Wasser = $\text{NaSH} + \text{NaOH} + 8\text{H}_2\text{O}$ betrachten. — Jedenfalls würde die wässrige Lösung derselben nach Thomsen's Auffassung ein Gemenge von Natriumsulfhydrat und Natriumoxydhydrat enthalten.

Wäre diese Annahme richtig, so stände zu erwarten, dass eben jene wässrige Lösung beim Erhitzen mit einer Lösung von ätherschwefelsaurem Kali Aethylsulfhydrat und nicht Einfach-Schwefeläthyl liefert. In der That gewinnt man durch Kochen verdünnter wässriger Lösungen jener Körper im Destillat neben Einfach-Schwefeläthyl reichliche Mengen von Mercaptan, durch seinen Geruch und niedere Siedetemperatur von ersterem leicht zu unterscheiden und auch zu trennen.

Diese schon früher bekannte Wahrnehmung gab Veranlassung, dass einer meiner Schüler, Hr. Müller, besondere Versuche anstellte, um zu erfahren, ob und in welchem Grade die Verdünnung der auf einander einwirkenden wässrigen Lösungen von Schwefelnatrium und ätherschwefelsaurem Kali auf die Mengenverhältnisse des resultirenden Mercaptans und Einfach-Schwefeläthyls influiren.

Ich lasse hier in kurzes Referat jener Versuche folgen:

328 Grm. krystallisirtes ätherschwefelsaures Kali in 525 Grm. Wasser gelöst und mit einigen Tropfen Kalilauge versetzt, wurden in eine Retorte zum Sieden gebracht. In diese siedende Flüssigkeit tropfte mittelst einer Trichterröhre langsam eine Lösung der aequivalenten Menge von krystallisiertem Schwefelnatrium, nämlich 240 Grm. im 225 Grm. Wasser, ein, von welchem schliesslich noch ein kleiner Ueberschuss genommen wurde.

Die Menge des mit dem Wasser übergelassenen, durch Decantation davon getrennten Oeles betrug 72 Grm., d. i. 80 p.C. der zu 90 Grm. berechneten Ausbeute an Schwefeläthyl. Aus diesen 72 Grammen konnten durch fractionirte Destillationen nur 40 Grm. reines Schwefeläthyl abgeschieden werden; die übrigen 32 Grm. waren etwas Schwefeläthyl enthaltendes Mercaptan. — Die Ausbeute an reinem Schwefeläthyl betrug demnach nur 55 p.C. der Menge des überhaupt gewonnenen Rohproducts.

Für den zweiten ebenso geleiteten Versuch wurden concentrirtere Lösungen angewandt, nämlich 250 Grm. ätherschwefelsaures Kali in 83 Grm. heissen Wassers gelöst, und 183 Grm. krystallisirtes Schwefelnatrium in 42 Grm. Wasser, von welcher letzteren Lösung schliesslich noch etwa 50 Grm. im Ueberschuss zugesetzt wurden.

Statt der berechneten Menge Schwefeläthyl, nämlich statt 68 Grm. wurden bei diesem Versuche 56 Grm. des öligen Rohproducts erhalten, also ohngefähr 82 p.C. — Aus diesen 56 Grm. wurden durch mehrmalige Rectificationen 43 Grm., also 77 p.C. reines Einfach-Schwefeläthyl gewonnen. Die übrigen 14 Gramme, Mercaptan enthaltend, siedeten zwischen 60° und 90°.

Eine noch bessere Ausbeute gab folgendes Verfahren: 250 Grm. ätherschwefelsaures Kali wurden mit 220 Grm. krystallisiertem Schwefelnatrium (37 Grm. mehr als berechnet nöthig) zusammengerieben, das Gemisch in einer geräumigen Retorte erhitzt, und in die geschmolzene Masse Wasserdampf eingeleitet.

Statt der aus dem Gewicht des angewandten ätherschwefelsauren Kalis zu 68 Grm. berechneten Menge Schwefeläthyl wurden 60 Grm. Rohproduct, also über 88 p.C. erhalten, und aus diesen 60 Grammen konnten durch fractionirte Destillationen 50 Grm., also mehr als 83 p.C. reines Schwefeläthyl gesondert werden. Die übrigen 10 Gramme enthielten Mercaptan beigemengt.

Obige Versuche beweisen, dass man bei jener Darstellung des Einfach-Schwefeläthyls eine um so reichlichere Ausbeute gewinnt, je weniger Wasser dabei zur Anwendung kommt, und dass mit der Menge des Wassers die Menge des Schwefeläthyls ab-, die des Mercaptans zunimmt.

Enthielte, wie Thomsen glaubt, die wässrige Lösung von Einfach-Schwefelnatrium nicht mehr dieses, sondern ein Gemenge von Natriumsulfhydrat und Natronhydrat, so würde daraus durch Behandlung mit ätherschwefelsaurem Kali kein Einfach-Schwefeläthyl, sondern es müsste nur Aethylsulfhydrat erhalten werden. Die Erfahrung, dass eine wässrige Lösung von Einfach-Schwefelnatrium selbst bei ziemlich starker Verdünnung immer noch eine beträchtliche Menge Einfach-Schwefeläthyl neben Mercaptan liefert, beweist, dass die wässrige Lösung von Einfach-Schwefelnatrium neben Natriumsulfhydrat und Natronhydrat immer auch noch Einfach-Schwefelnatrium wirklich enthält.

Auf obige Thatsachen gestützt meine ich, dass der von Thomsen aufgestellte Satz, die Lösungen der normalen Schwefelmetalle in Wasser seien als Mischungen von Hydraten und Sulfhydraten zu betrachten, zu modificiren, und dass der wahre Sachverhalt folgender ist: Die löslichen Schwefelmetalle erfahren bei ihrer Auflösung in Wasser durch dieses letztere eine Zersetzung, welche sich leicht aus dem Umstande erklärt, dass die Metalle der Schwefelverbindungen zu dem Sauerstoff des Wassers, wie es scheint, nahezu gleiche oder in gewissem, für jedes einzelne Metall noch zu ermittelndem Grade nahe kommende Verwandtschaft besitzen, wie zu dem Schwefel. In Folge

dessen werden solche Schwefelmetalle nur eine partielle Veränderung in Metallsulphydrat und Metalloxyhydrat: $M_2S + H_2O = MSH + MOH$ erfahren, wenn wenig Wasser vorhanden ist, es wird aber diese Umsetzung um so weiter gehen, je mehr Wasser hinzukommt, und bei einer sehr grossen Menge Wasser wird die Lösung nur noch sehr kleine Mengen des Einfach-Schwefelmetalls gelöst enthalten. Es wäre interessant und wichtig, für ein jedes der Metalle, deren einfache Schwefelverbindungen von Wasser gelöst werden, die Menge Wasser genau zu bestimmen, welche nöthig ist, das Gleichgewicht der Verwandtschaft des betreffenden Metalles zu dem Schwefel und zum Sauerstoff herzustellen, mit anderen Worten, die Wassermenge, welche nöthig ist, um die Zersetzung des Schwefelmetalls in Metallsulphydrat und Metalloxyhydrat so weit zu bringen, dass die Lösung von den beiden letzteren Verbindungen genau äquivalente Mengen enthält.

Thomsen hat seine thermochemischen Untersuchungen mit sehr verdünnten wässrigen Lösungen der Schwefelmetalle angestellt, und daher wirklich mit einem Gemisch von Metallsulphydrat und Metalloxyhydrat operirt. Hätte er seine Versuche mit mehr gesättigten wässrigen Lösungen der Schwefelmetalle ausgeführt, so würde er sehr wahrscheinlich andere thermochemische Werthe gefunden haben.

Damit wird zugleich die Hypothese hinfällig, dass der Schwefelwasserstoff eine einbasische Säure und als Verbindung von H mit SH zu betrachten sei. Wenn endlich, wie Thomsen meint, die herrschenden Ansichten der neueren Chemie dahin gehen, dass in ähnlichem Sinne auch das Wasser als einbasische Säure, nämlich als Verbindung von 1 Atom Wasserstoff mit 1 Atom Hydroxyl, zu betrachten sei, so giebt es meiner Ansicht nach keine irrigere und weniger gut motivirte Ansicht als diese.

Ueber die reducirenden Wirkungen des vom
Palladium absorbirten Wasserstoffgases;

von

H. Kolbe.

(Vorläufige Notiz.)

Vor etwa Jahresfrist kam ich durch gütige Vermittelung meines hochgeschätzten Freundes E. Frankland, in Besitz von 50 Grammen schwarzen pulverförmigen Palladiums, womit ich eine Reihe von Versuchen anstellen beabsichtigte über die Wirkung des von diesem Metall im fein vertheilten Zustande absorbirten Wasserstoffgases auf verschiedene organische Verbindungen. Namentlich hegte ich die Hoffnung, dass es gelingen möge, die Säuren damit unmittelbar in die zugehörenden Aldehyde und Alkohole zu verwandeln.

Mit vielen anderen Arbeiten überhäuft, habe ich damals die Ausführung der in Aussicht genommenen Versuche verlag, und eben jetzt einen meiner Schüler, Hn. Michael Saytzeff aus Kasan, damit betraut.

Herr Saytzeff hat sich dieser Arbeit um so lieber unterzogen, als gleich die ersten vorläufigen Versuche, welche ihm dienen sollten, sich über die für den Verlauf des Processes günstigsten Bedingungen zu orientiren, überaus günstige Resultate gaben.

Derselbe hat u. a. gefunden, dass, als er Chlorbenzoyl im Strom von Wasserstoff dampfförmig über mässig stark erhitzten Palladiumrohr streichen liess, ein grosser Theil des Chlorbenzoyls unter Entwicklung von Salzsäure in ein durch verdünnte Natronlauge nicht verändertes Oel von angenehmem Bittermandelölgeruch übergeht, welches mit saurem schwefligsaurem Natron eine krystallisirbare Verbindung liefert, und wie es scheint ausser Benzoësäure-Aldehyd auch Benzylalkohol enthält.

Chlorbenzoyl in gleicher Weise mit Platinschwamm und Wasserstoff behandelt, erfuhr jene Verwandlung nicht.

Hr. Saytzeff hat ferner sich durch Versuche davon überzeugt, dass Nitrobenzol in Dampfform mit Wasserstoffgas über Palladium geleitet, zu Anilin reducirt wird. — Er ist eben damit beschäftigt, weiter zu prüfen, ob es gelingt, auch Benzoëssäure selbst, oder wenigstens Benzoëssäureanhydrid in Benzylalkohol, Essigsäure in Aethylalkohol überzuführen u. s. f.

Derselbe wird die Ergebnisse seiner interessanten Versuche, welche er nach sehr vielen Richtungen hin auszudehnen beabsichtigt, später in einer ausführlichen Abhandlung veröffentlichen.

Leipzig, den 12. December 1871.

Ueber Acetylen und Allylen;

von

E. Carstanjen.

Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel $C_n H_{2n-2}$ beanspruchen in mehrfacher Beziehung ein besonderes Interesse. Die eigenthümliche Eigenschaft der niederen Glieder dieser Reihe, Wasserstoff gegen einzelne Metalle austauschen zu können, lässt es in hohem Grade wünschenswerth erscheinen, die Bedingungen kennen zu lernen, unter welchen ein Wasserstoffatom dieses Austausches fähig wird, und regt die Frage an, wie denn ein nur aus C und H bestehender Atomcomplex constituirt sein muss, um ähnlich wie Sauerstoff oder Schwefel, das mit ihm verbundene Wasserstoffatom so elektronegativer anzuregen, dass es positiven Metallen den Platz räumt. Bei der Annahme ungesättigter Kohlenstoffaffinitäten scheint die Sache mir ziemlich einfach; es wird ein Kohlenstoffatom um so negativer wirken, je mehr freie Affinitäten es noch hat, je mehr es also die ur-

420 Carstanjen: Ueber Acetylen und Allylen.

sprünglich negativen Eigenschaften des Kohlenstoffatoms bewahren konnte.

So muss in einer Verbindung das Atom der ungesättigten Gruppe $\overset{\text{C.}}{\text{CH}} =$ stärker negativ angeregt sein, als ein Atom der gleichfalls ungesättigten Gruppe $\overset{\text{C.}}{\text{CH}_2}-$, die gesättigte Gruppe $\overset{\text{C.}}{\text{CH}_3}$ endlich wird indifferente Wasserstoffatome enthalten.

Das erste Glied der Kohlenwasserstoffreihe $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, das Acetylen wird in zwei isomeren Modificationen existiren können, die freien Kohlenstoffaffinitäten können auf die beiden Kohlenstoffatome gleich oder ungleich vertheilt sein. Die Formeln $\overset{\text{I.}}{\text{CH}} =$ und $\overset{\text{II.}}{\text{C}} \equiv$ sollen diese An-

sicht symbolisch ausdrücken. Die Wasserstoffatome des im Sinne der ersteren Formel constituirten Acetylens werden offenbar stark elektronegativ angeregt sein, da das Kohlenstoffatom, mit welchem sie verbunden sind, noch zwei freie Affinitäten besitzt; sie sind daher des Austausches gegen die positiven Metalle, Silber und Kupfer (nach den Berthelot'schen Versuchen wahrscheinlich auch Kalium und Natrium) fähig. Die Formel I. lässt die beiden CH Gruppen vollkommen gleich gestellt erscheinen, dass gleichwohl nur ein Wasserstoffatom durch Ag etc. ersetzt zu werden scheint, würde nicht befremden können, wenn man bedenkt, dass in der neu entstandenen Verbindung $\overset{\text{CH}}{\text{C}} =$ das für Wasserstoff eingetretene Silber auch den $\overset{\text{C}}{\text{Ag}} =$

Einfluss des zweiten, in der Verbindung vorhandenen Kohlenstoffatoms auf den mit ihm verbundenen Wasserstoff abschwächen muss. Ob dies letztere aber überhaupt der Fall ist, und ob nicht dennoch Verbindungen existiren, in welchen beide Wasserstoffatome des Acetylens durch Metalle vertreten sind, scheint mir nicht nur nicht bewiesen, sondern sogar im höchsten Grade zweifelhaft. Man hat dem Niederschlage, welchen Acetylen in ammo-

niakalischer Silberlösung hervorbringt, die eigenthümliche Formel $\begin{matrix} \text{C}_2\text{HAg} \\ \text{C}_2\text{HAg} \end{matrix} + \text{Ag}_2\text{O}$ zuertheilt und stützt sich dabei

auf die Reboul'schen (ungefähren) Silberbestimmungen; weshalb man in dem weissen Niederschlage schwarzes Silberoxyd annimmt, für dessen Anwesenheit (mechanisch oder constitutionell) absolut keine Thatsache spricht, ist

rein unerklärlich. Die Formel $\begin{pmatrix} \text{CAg} \\ \text{CAg} \end{pmatrix}_2 + \text{H}_2\text{O}$, natürlich

empirisch dieselbe, wie die bisher angenommene, erklärt die Bildung des Niederschlages weit leichter und exacter, und räumt zugleich jeden Zweifel an der gleichen Stellung der beiden Wasserstoffatome im Acetylen hinweg. Auch die zahlreichen von Berthelot angedeuteten Abkömmlinge des Acetylsilbers lassen sich ungezwungen nach meiner, so viel mir bekannt, hier zum ersten Mal ausgesprochenen Ansicht deuten. So würde das z. B. Argent-

acetylchlorür $(\text{C}_2\text{Ag}_2\text{H})\text{Cl}$ die Formel $\begin{matrix} \text{CAg} \\ \text{CAg} \end{matrix} + \text{HCl}$ er-

halten, u. s. w. Leider fehlen der ganzen Arbeit Berthelot's¹⁾ die analytischen Belege, deren Mittheilung um so wünschenswerther gewesen wäre, da wir leider noch keine Methode kennen, nach welcher die Zusammensetzung so explosiver Körper mit Sicherheit festgestellt werden kann. Das Verhalten des Acetylen gegen Natrium und Kalium, welches derselbe Chemiker beobachtete²⁾, spricht ebenfalls für die Anwesenheit zweier Metallwasserstoffe im Acetylen. Schliesslich finde ich den Hauptbeweis für meine Ansicht in dem Verhalten des Allylens, in dessen Metallverbindungen stets nur ein Atom Silber, Kupfer etc. gefunden worden ist, weil das bisher bekannte gewöhnliche Allylen, wie wir gleich sehen werden, eben nur einen Metallwasserstoff besitzt. Es sei mir gestattet, nach dieser Abschweifung noch einige Worte über die zweite mögliche Modification des Acetylen zu

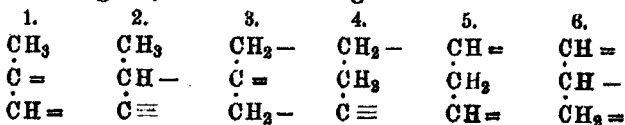
¹⁾ Ann. ch. phys. [4] 9, 385. a. a. O.

²⁾ Bull. soc. chim. 1866. 5, 182.

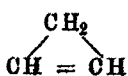
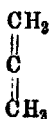
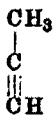
sagen, über den Körper, welchem die Constitutionsformel
 $C \equiv$
 CH_2- zukommen würde.

Ob eine solche Verbindung in freiem Zustande existirt, ist vorläufig zweifelhaft, Kekulé beobachtete bei der Electrolyse der Fumar- und Maleinsäure¹⁾ kleine Verschiedenheiten zwischen den aus beiden Säuren erhaltenen Acetylenen; welcher Art dieselben waren, giebt er nicht an, auch Berthelot macht auf einige Anomalien aufmerksam, welche das Acetylen zuweilen zeigt²⁾, dieselben beruhen nach ihm allerdings nicht auf der Existenz verschiedener Modificationen, sondern „auf der molekularen Inertie dieser Verbindung“ (!). Wenn das im Sinne der Formel $C \equiv$
 CH_2- constituirte Acetylen existirt, so wird es nach meiner Ansicht wahrscheinlich keinen Metallwasserstoff enthalten, höchstens wird der negative Einfluss der stark ungesättigten Gruppe $C \equiv$ ein Wasserstoffatom des Austauschs fähig machen.

Das zweite Glied der Reihe C_nH_{2n-2} , das Allylen, gestattet uns die vorstehend ausgesprochenen Anschauungen weiter auszudehnen und zum Theil experimentell zu prüfen. Bei der Annahme ungesättigter Kohlenstoffaffinitäten sind für einen ungesättigten, vieratomigen Kohlenwasserstoff C_3H_4 sechs verschiedene, isomere Modificationen möglich; es sind die Folgenden:



Die Bindungstheorie reducirt diese sechs Modificationen auf 3, nämlich



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 181, 79.

²⁾ Ann. ch. phys. [4] 9, 426.

wie ich glaube mit Unrecht; sind doch bis jetzt schon mit Sicherheit 4 Säuren, die Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure und Paraconsäure, von der Formel $C_3H_4(COOH)_2$ bekannt, welche als Radikal den Kohlenwasserstoff C_3H_4 enthalten, und deren Verschiedenheit, durch die Constitution desselben bedingt sein muss. Eine fünfte isomere Säure von der Formel

$C_3H_4 \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$ glaube ich in Gemeinschaft mit G. Aarland

bei der Elektrolyse der Itaconsäure beobachtet zu haben, sie schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisiren um 9° niedriger wie Mesaconsäure, also bei 200° , ist etwas schwerer löslich in Wasser, und krystallisirt in andern Formen. Unsere demnächst zu veröffentlichende Untersuchung wird das Nähere darüber enthalten.

Betrachten wir nun die durch die Formeln 1—6 charakterisirten, möglichen isomeren Allylene in Bezug auf die Vertretbarkeit einzelner ihrer Wasserstoffatome durch Metalle, so ergibt sich, dass 1 und 2 genau den beiden denkbaren Acetylenen entsprechen, 1 wird also mit Sicherheit einen Metallwasserstoff enthalten (der zweite Metallwasserstoff des Acetylen ist durch Methyl ersetzt), bei 2 ist das Verhältniss dasselbe, wie bei dem noch unbekanntem Acetylen; die Gruppe CH_2CH_3 — wird wahrscheinlich ihr Wasserstoffatom nicht gegen Silber austauschen können. 3 und 4 enthalten jedenfalls keinen Metallwasserstoff, 5 wird dagegen wahrscheinlich zwei, und 6 ein vertretbares Wasserstoffatom enthalten. Das bisher beobachtete und untersuchte Allylen ist, mit Ausnahme eines Falles, auf welchen ich weiter unten zurückkomme, wohl stets das methyilirte Acetylen, der Formel 1 entsprechend, gewesen. Besonders instructiv für seine Constitution ist die von Borsche und Fittig¹⁾ ausgeführte Darstellung desselben aus Dichloracetonchlorid. Wir wissen, dass dem, durch direkte Chlorirung entstan-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 188, 120.

denen Dichloraceton die Formel $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C} \text{O} \\ \text{CHCl}_2 \end{array}$ zukommt, dass

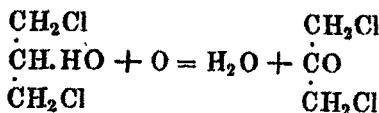
also die beiden Chloratome in dieselbe Methylgruppe eingetreten sind. Durch Austausch des Sauerstoffs gegen

Chlor entsteht daraus Dichloracetonchlorid $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C} \text{Cl}_2 \\ \text{CHCl}_2 \end{array}$; aus

diesem erhielten Borsche und Fittig durch Abspaltung aller Chloratome mittelst Natrium, Allylen, welches von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung vollständig unter Bildung des gelben Niederschlags von Allylenkupfer absorbiert wurde. Dieses Allylen entsprach also offenbar

der Formel: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C} = \\ \text{CH} = \end{array}$. Die Borsche-Fittig'sche Reaction

zeigt uns den Weg, auf welchem wir mit Sicherheit ein Allylen, welches der Formel 3 entspricht, werden erhalten können. Verwandelt man nämlich das Isodichloraceton, welches durch Oxydation von Dichlorhydrin nach der Gleichung



erhalten wird, durch Behandlung mit PCl_5 in Isodichlor-

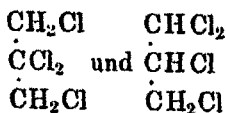
acetonchlorid $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{C} \text{Cl}_2 \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$, und spaltet aus diesem die vier

Chloratome durch Natrium ab, so muss ein Allylen von

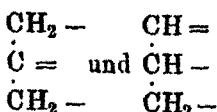
der Zusammensetzung $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \\ \text{C} = \\ \text{CH}_2 - \end{array}$ (Formel 3) resultiren. Nach

dem früher Gesagten kann ein solches Allylen keinen Metallwasserstoff enthalten, es wird also in ammoniakalischer Silber- oder Kupferlösung keinen Niederschlag hervorbringen. Ich bin damit beschäftigt, diese Ansicht

experimentell zu prüfen, und hoffe über das gegen Metalllösungen indifferente Allylen bald Näheres mittheilen zu können. Ein Allylen, welches dieser Formel (3) oder einer der Formeln 4—6 entspricht, ist übrigens wahrscheinlich schon von Pfeffer und Fittig erhalten worden, als diese Chemiker die Einwirkung von Natrium auf Tetrachlorglycid untersuchten¹⁾. Für das Tetrachlorglycid aus Epidichlorhydrin sind nach seiner Entstehung zwei Formeln möglich:



Durch Wegnahme des Chlors mittelst Natrium werden daraus die Allylene:



entstehen. Pfeffer und Fittig haben nun bei der Entchlorung des Tetrachlorglycids mit Natrium folgende Erscheinungen beobachtet: Sie erhielten ein Gas, welches zum Theil von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung absorbiert wurde, damit den gelben Allylenkupfer-Niederschlag bildend, zum Theil aber einen zweiten mit der Kupferlösung gefüllten Cylinder ohne Trübung zu verursachen, durchstrich und von Brom aufgenommen wurde. Fittig hält das gegen Kupferlösung indifferente Gas für Propylen, und schreibt dessen schwerverständliche Entstehung einem Feuchtigkeitsgehalt des Natriums zu, welcher trotz aller Mühe nicht zu vermeiden gewesen wäre. Bei der von demselben Chemiker in Gemeinschaft mit Borsche ausgeführten Entchlorung des isomeren Dichloracetonchlorids durch Natrium ist auffallender Weise von einem Auftreten von Propylen neben Allylen durch Natrium-Feuchtigkeit nicht nur nicht die Rede, sondern die Verfasser erklären ausdrücklich, das Allylen sei so rein

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 185, 357.

gewesen, dass sie es sofort in Brom hätten leiten können, da es bei den Vorversuchen vollständig von der Kupferlösung aufgenommen worden sei. Bei der Entchlorung des Tetrachlorglycids erhielten Pfeffer und Fittig so bedeutende Mengen des Bromids eines nicht von Kupferlösung absorbirbaren Gases, dass sie nicht allein Analysen, sondern auch eine Siedepunktsbestimmung mit demselben ausführen konnten. Die Analyse der Bromide bei Körpern von so geringem Wasserstoffgehalt scheint mir wirklich nicht entscheidend genug zur Beantwortung der Frage, ob die Verbindung $C_3H_3Br_2$ oder $C_3H_4Br_2$ zusammengesetzt war; entscheidender wäre der Versuch gewesen, ob das analysirte Bromid noch weiter Brom aufzunehmen im Stande war. Vorläufig glaube ich an der Annahme fest halten zu dürfen, dass das von Pfeffer und Fittig beobachtete, Kupferlösung nicht trübende Gas Isoallylen und nicht Propylen gewesen ist. Es ist ferner zu bedauern, dass die Verfasser den Kupferniederschlag, welchen sie erhielten, wieder zersetzten, um das Allylen in Brom zu leiten; eine Analyse desselben hätte vielleicht gezeigt, dass zwei Wasserstoffatome des Allylen durch Kupfer vertreten waren, und dass das Allylen etwa der Formel 5 entsprach.

Ich hoffe durch die mit Aarland gemeinschaftlich unternommene Elektrolyse der Säuren von der Formel

C_3H_4 $\begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$ weitere Beiträge zur Kenntniss der isomeren

Allylene zu liefern, und beabsichtige namentlich auch die Synthese dieser Säuren durch Umwandlung verschiedener Allylenbromide in die entsprechenden Cyanide etc. zu effectuiren.

Leipzig, im December 1871.

Erklärung.

In No. 24 der Comptes rendus (December 1871) S. 1867 steht folgendes Communicat:

CHIMIE. — L'Académie a reçu, à l'adresse de la *Rédaction de ses Comptes rendus*, la Lettre suivante de **M. JOHANN-AMBROSIUS BARTH**, à Leipsick:

« Monsieur !

« J'ai l'honneur de vous adresser ci-joint une suite de trois brochures relatives à une question très-importante de l'histoire de la Chimie, qui, l'année dernière, a ému les savants du monde entier, excepté ceux du pays le plus engagé, *de la France*.

« Veuillez, s'il vous plaît, en donner une critique dans votre journal estimé (*Comptes rendus*), et m'en adresser aussitôt que possible un numéro contenant la dite critique.

« Je ne manquerai pas, à la première occasion, de vous prouver ma reconnaissance, et vous salue, Monsieur, bien sincèrement. »

Sans rechercher par qui et dans quel but cette Lettre, au moins étrange, a été inspirée, on la publie. Lavoisier, dont les brochures qu'elle nous annonce dénigrent les travaux, appartient à l'histoire, et ses œuvres suffisent à sa défense. L'Académie n'a pas à s'engager dans une polémique, ouverte avec tant d'opportunité, *l'année dernière*, comme le remarque M. Barth, c'est-à-dire pendant le siège de Paris.

Die Pariser Akademie der Wissenschaften hegt den Verdacht, es sei der mitgetheilte, vom Verlagsbuchhändler Herrn Ambrosius Barth in Leipzig an die Redaction des Comptes rendus gerichtete Brief von einem Anderen in irgend einer besonderen Absicht inspirirt worden.

Der Leser wird mit Recht vermuthen, und Herr Barth hat mir das so eben bestätigt, dass die von ihm an die Comptes rendus geschickten Schriften diejenigen

sind, welche Volhard über die Begründung der Chemie durch Lavoisier, und welche ich über den Zustand der Chemie in Frankreich im vergangenen Jahre veröffentlicht haben, und welche sich in diesem Journal [2] 2, S. 1, 178 und 381 abgedruckt finden.

Es liegt deshalb der Gedanke am nächsten, die Pariser Akademie habe bei ihrer Unterstellung, es sei jener Brief von anderer Seite veranlasst worden, etwa Volhard und mich im Sinne haben können, wenschon nicht recht einzusehen ist, was bei derselben einen solchen Verdacht überhaupt zu erwecken vermochte.

Ohne weiter zu untersuchen, ob es den Aufgaben der Akademie nicht besser entspricht, Thatsächliches zu behandeln, als haltlose Verdächtigungen auszusprechen und durch ihr Organ zu veröffentlichen, gebe ich hier folgende Erklärung ab:

Ich habe von dem Schreiben des Herrn Barth an die Redaction des Comptes rendus gestern durch No. 24 dieses Blattes zuerst Kenntniss erhalten. Herr Barth hat jenen Schritt, wie er mich heute versichert und an dieser Stelle zu erklären mich ermächtigt, als Verleger selbstständig auf eigne Hand gethan, ohne irgend Jemand davon Mittheilung zu machen, in der irrthümlichen Voraussetzung, dass auch die Comptes rendus unter die Blätter zählten, deren Redactionen Besprechungen der zu diesem Zwecke eingesandten Schriften liefern; — wäre ich bei dieser Vertheilung von Recensions-Exemplaren ins Vertrauen gezogen worden, so würde ich allein schon aus besserer Kenntniss dieses Umstandes hiervon entschieden abzurathen mich veranlasst gesehen haben. —

Leipzig, den 20. December 1871.

H. Kolbe.

Im Anschluss an obige Erklärung sei es mir vergönnt, den Abdruck auch meiner Antwort an die Akademie an dieser Stelle zu veröffentlichen:

Leipzig, den 19. December 1871.

P. P.

Durchaus überrascht lese ich eben in No. 24 (v. 11. Decbr. 1871) der Comptes rendus den Abdruck eines von mir an die Redaction dieser Zeitschrift gerichteten Briefes, welcher in keiner Weise für eine solche Veröffentlichung bestimmt war und beile mich, die im weiteren Verlauf an dieselbe geknüpften Unterstellungen entschieden zurückzuweisen.

Das persönliche Interesse allein, welches ich als Verleger dieser Controverse entgegenbringe, war es, welches mich bestimmte, dieselbe auch Ihnen behufs einer unparteiischen Prüfung zu unterbreiten, wie ich dies in ähnlicher Weise anderen wissenschaftlichen Journalen gegenüber gethan. —

Die in dieser Controverse engagirten Gelehrten stehen meiner oben erwähnten Zuschrift (resp. Zusendung) vollkommen fern und ersuche ich Sie deshalb, zur Steuer der Wahrheit, dieser Erwiderung einen bescheidenen Raum in der nächsten Nummer der Comptes rendus zu gönnen. —

Ich bedaure unendlich, dass meiner in bester Absicht gestellten Bitte irgend welche politische Motive untergelegt worden zu sein scheinen und nütze diese Gelegenheit, die Versicherung meiner ausgezeichnetsten Hochachtung hier zu erneuern.

Joh. Ambr. Barth.

Ueber die Trennung von Kali und Natron;

von

Th. Schlösing.

(Aus Compt. rend. 73, 1269.)

Es ist bekannt, dass das Studium der überchlorsauren Salze Serullas zu einem sehr einfachen Verfahren zur Bestimmung des Kalis geführt hat. Nachdem er gefunden, dass dies die einzige Base unter den bei Analysen häufiger vorkommenden ist, welche mit der Ueberchlorsäure ein in Alkohol unlösliches Salz bildet, rieth er, die

430 Schlösing: Ueber die Trennung von Kali u. Natron.

Basen in überchlorsaure Salze überzuführen und zwar je nach Bedürfniss mittelst überchlorsauren Silbers oder Baryts, um Chlor oder Schwefelsäure auszufällen und zu bestimmen, und dann das überchlorsaure Kali mit 40procentigem Alkohol auszufällen. Diese Bestimmungsmethode, zur Zeit ihrer Veröffentlichung angenommen, scheint heute verlassen zu sein. Vielleicht hat Serullas den Fehler begangen, in seiner Abhandlung keine analytischen Resultate in Zahlen anzuführen, was doch die wirksamste Art ist, die Vorzüge einer Methode darzuthun; der Hauptmangel seines Verfahrens ist aber, glaube ich, das Reagens, auf dessen Anwendung es gegründet ist. In der That ist die Ueberchlorsäure lange Zeit nur ein Sammlungspräparat von sehr zweifelhafter Reinheit gewesen, und trotz der schönen Arbeit des Herrn Roscoë, die uns gelehrt, sie in reinem Zustande aus chlorsaurem Kali darzustellen, hat sie sich doch noch keinen Platz unter den Präparaten zu erringen gewusst, welche man gewöhnlich in den Laboratorien antrifft.

Ich werde nun zeigen, dass das Serullas'sche Verfahren zu einer der genauesten analytischen Methoden wird, wenn man die aus überchlorsaurem Ammoniak dargestellte reine Ueberchlorsäure anwendet. Später werde ich auch eine Darstellungsweise dieses Salzes beschreiben, welche erlaubt, es zu einem Handelsproducte zu machen; vorderhand aber will ich annehmen, wir hätten es in reinem Zustande, und seine Anwendung beschreiben.

Herr Sainte-Claire-Deville hat uns schon lange gelehrt, das Ammoniak bei der Analyse durch schwaches Königswasser zu zerstören; ich wandle auf gleiche Weise das überchlorsaure Ammoniak in einigen Minuten in ein Gemenge von Ueberchlorsäure, Salpetersäure und Salzsäure um. Nun treibt aber die Ueberchlorsäure vermöge ihrer grösseren Feuerbeständigkeit und Verwandtschaft sowohl die Salpetersäure als auch die Salzsäure aus ihren Salzen vollständig aus, und das Gemenge der drei Säuren verhält sich salpetersauren Salzen und Chlormetallen gegenüber wie Ueberchlorsäure allein, (die Basen werden ganz in

überchlorsaure Salze übergeführt) vorausgesetzt, dass die Menge der Säure die der Basen übertrifft und dass die Temperatur genügend gesteigert wird. Man ersieht daraus, dass es überflüssig ist, zu überchlorsaurem Silber und Baryt zu greifen, wie dies Scrullas angiebt, um Chlor und Schwefelsäure zu bestimmen. Chlorbaryum und salpetersaures Silber können wie gewöhnlich angewandt werden, da die durch sie eingeführte Salzsäure oder Salpetersäure später von der Ueberchlorsäure ausgetrieben werden.

Ich betrachte jetzt ein Gemenge von Kali und Natron in Form von Chlormetallen oder salpetersauren Salzen, und setze voraus, man habe die Lösung in einer gewogenen kleinen Porzellanschale auf dem Sandbade concentrirt. Man fügt das Gemenge der drei Säuren hinzu und verdampft zur Trockne. Wenn die Masse fast trocken ist, entwickeln sich dicke weisse Dämpfe; dies ist das Zeichen, dass Ueberchlorsäure vorwaltet und dass die Umwandlung der Salze vollendet ist. Nach Beendigung dieser Entwicklung lässt man erkalten, wäscht das überchlorsaure Kali mehrmals mit kleinen Quantitäten von 36procentigem Alkohol, und decantirt durch ein kleines Filter, welches die mitgerissenen Theilchen des Kalisalzes zurückhält. Je mehr Natron vorhanden ist, desto mehr davon hält das überchlorsaure Kali in seinen Krystallen zurück. Daher erscheint es rathlich, das überchlorsaure Salz nach dem ersten Auswaschen in möglichst wenig heissem Wasser aufzulösen und zur Trockne zu verdampfen. Wäscht man dann noch zweimal mit Alkohol, so ist das Salz vollkommen rein. Das auf dem Filter befindliche überchlorsaure Kali löst man in ein paar Tropfen kochenden Wassers, fängt dieselben in der Schale auf, verdampft von Neuem zur Trockne und erhitzt bis auf etwa 250°. Das Salz ist dann vollkommen trocken und zur Wägung geeignet. Die alkoholische Lösung des überchlorsauren Natrons verdampft man in einem kleinen langhalsigen Kölbchen, zersetzt darin das Salz durch Erhitzen, nimmt mit Wasser auf und verdampft in einer Platinschale zur Trockne. Da jedoch das

432 Schlösing: Ueber die Trennung von Kali u. Natron.

so erhaltene Chlornatrium meist noch etwas überchlorsaures Natron enthält, so ist es für genaue Bestimmungen besser, es in schwefelsaures Natron überzuführen. Statt das überchlorsaure Natron durch Erhitzen zu zersetzen, kann man es gleich mit Schwefelsäure behandeln; man bedient sich dazu eines Porzellengefäßes.

Folgendes sind die analytischen Resultate:

Angewandt		Gefunden	
Chlorkalium	0,6482 Grm.	überchlors. Kali	1,1939 Grm. =
Chlornatrium	0,8855 „		0,6482 Grm. KCl
überchlors. Ammon	2,2000 „	schwefels. Natron	0,4678 Grm. =
36proc. Alkohol	30 Cc.		0,8854 Grm. NaCl
<hr/>			
Chlorkalium	0,0358 Grm.	überchlors. Kali	0,0640 Grm. =
Chlornatrium	1,2967 „		0,0345 Grm. KCl
überchlors. Ammon	3,0000 „	schwefels. Natron	1,5705 Grm. =
36proc. Alkohol	40 Cc.		1,2940 Grm. NaCl
<hr/>			
Chlorkalium	0,7772 Grm.	überchlors. Kali	1,1480 Grm. =
Chlornatrium	0,0028 „		0,7770 Grm. KCl
überchlors. Ammon	2,0000 „	schwefels. Natron	0,0029 Grm. =
36proc. Alkohol	20 Cc.		0,0024 Grm. NaCl

Man ersieht, dass die Ueberchlorsäure die Trennung von Kali und Natron ermöglicht, selbst wenn eine der beiden Basen in einer im Verhältniss zur Menge der andern sehr kleinen Quantität zugegen ist. Ich konnte sogar nachweisen, dass mein durch dreimaliges UmkrySTALLISIREN gereinigtes Chlorkalium noch Spuren von Natron enthielt; 3,5 Grm. dieses Salzes, in überchlorsaures umgewandelt, gaben an Alkohol 0,005 Grm. überchlorsaures Natron ab, entsprechend 0,0025 Grm. Chlornatrium. Dieses Natron stammte nicht aus den Gefässen, denn ein Gegenversuch mit den Reagentien allein ergab nichts.

Sind Kali und Natron von Schwefelsäure oder feuerbeständigen Säuren begleitet, so müssen diese zunächst auf gewöhnliche Weise fortgeschafft werden. Die Gegenwart von Kalk, Baryt und Magnesia dagegen hindert, wie ich gefunden habe, in keiner Weise die genaue Bestimmung des überchlorsauren Kalis. Hier ein Beispiel dafür:

Schlösing: Ueber die Trennung von Kali u. Natron. 433

Chlorkalium	0,0885 Grm.
schwefels. Magnesia	0,5740 „
Chlornatrium	1,2980 „
Chlorcalcium	0,2330 „

nach Ausfällung der Schwefelsäure durch Chlorbaryum und Verwandlung der Basen in überchlorsaure Salze wurden erhalten:

0,1581 Grm. überchlorsaures Kali = 0,0824 Grm. Chlorkalium.

Ich möchte darauf aufmerksam machen, dass die Abscheidung des Kalis fast zu Beginn der Analyse vorgenommen werden kann, und dass daher das Verfahren ein sehr rasches ist, wenn es sich nur um Bestimmung dieser Base handelt.

Darstellung des überchlorsauren Ammons.

Sie erfordert drei Operationen, nämlich die Bereitung des chlorsauren Natrons, die Ueberführung desselben in überchlorsaures Salz durch Erhitzen und die Ueberführung des überchlorsauren Natrons in überchlorsaures Ammon durch Chlorammonium.

Chlorsaures Natron lässt sich in grossen Mengen darstellen, indem man entweder die Mischung von Chlorcalcium und chlorsaurem Kalk, welche die mit Chlor gesättigte Lösung von unterchlorigsaurem Kalk beim Kochen liefert, mit Soda behandelt, oder indem man Sodalösung direkt mit Chlor sättigt. In mehreren Lehrbüchern der Chemie steht, es sei schwer, das chlorsaure Natron von dem gleichzeitig entstehenden Chlornatrium zu trennen; dies ist ein Irrthum, welchen die folgenden Zahlen widerlegen:

Es lösen:	chlorsaures Natron	Chlornatrium
100 Theile Wasser bei 12°	89,3	—
100 Theile Wasser bei 12° mit einem Ueberschuss beider Salze geschüttelt	50,75	24,4
100 Theile Wasser mit einem Ueberschuss beider Salze gekocht bei 122°	249,6	11,5
100 Theile Wasser dieser kochend gesättigten Lösung beim Abkühlen auf 12°	68,6	11,5

Hieraus ersieht man, dass 100 Theile bei 122° mit chlorsaurem Natron bei Anwesenheit von Chlornatrium

434 Schlösing: Ueber die Trennung von Kali u. Natron.

gesättigten Wassers beim Abkühlen 181 Theile chlorsaures Salz abscheiden und dass alles Kochsalz in Lösung bleibt. Die Ueberführung des chlorsauren Natrons in überchlorsaures durch Erhitzen ist analog der des chlorsauren Kalis unter denselben Bedingungen, ja sie schien mir noch glatter zu verlaufen, indem die Entwicklung von Sauerstoff fast aufhört, wenn die Masse teigig geworden ist.

Das Product der Operation ist ein Gemenge von Chlornatrium, einem Rest von chlorsaurem Natron und viel überchlorsaurem Natron. Man nimmt mit möglichst wenig Wasser auf und erhält nach der Digestion eine syrupartige Lösung des überchlorsauren Salzes; der grösste Theil des Chlornatriums und chlorsauren Natrons bleiben in Form eines krystallinischen Niederschlages zurück, den man auf einem Trichter abtropfen lässt. Die Lösung wird in der Wärme mit einer heiss gesättigten Lösung von Salmiak versetzt und scheidet dann beim Erkalten grosse Krystalle von überchlorsaurem Ammon aus.

Krystallisirt das überchlorsaure Ammon in Gegenwart von Kalisalzen, so schliesst es Kali ein, von dem man es durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht befreien kann, es ist deshalb wesentlich, dass der Ausgangspunkt der Arbeit, das chlorsaure Natron, von Kali frei ist. Man prüft es auf seine Reinheit gerade durch das Serullas'sche Verfahren, welches ich hiermit den Analytikern bestens empfohlen haben will. Einmaliges Umkrystallisiren genügt zu seiner Reinigung.

Um das überchlorsaure Ammon auf seine Reinheit zu prüfen, zersetzt man es durch schwaches Königswasser und verdampft zur Trockne; es darf keinen Rückstand hinterlassen.¹⁾

¹⁾ Obige Methode der quantitativen Bestimmung des Kalis in Salzlösungen, welche Ammoniak, Natron, Kalk u. s. w. enthalten, hat grosse Aussicht, auch in der Technik sich einzubürgern. Die Leichtigkeit und Schnelligkeit der Ausführung und die Genauigkeit der Resultate machen sie doppelt werthvoll für die Kali-Bestimmung im Salpeter, in Düngemitteln der Ackerkrume, den Stassfurter Salzen u. a. m.

Chemische Mittheilungen;

von

A. Geuther.

I. Zur Kenntniss des Nitrosodiaethylins.

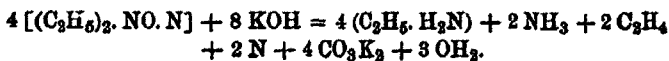
Auf meine Veranlassung hat Herr Dr. L. Schiele einige Versuche mit dem noch wenig gekannten Nitrosodiaethylin vorgenommen, deren Resultate in Folgendem mitgetheilt werden.

1) Gegen starke Basen, wie Kalium- oder Natriumhydroxyd ist das Nitrosodiaethylin sehr beständig, es wird weder von verdünnter noch concentrirter, wässriger oder alkoholischer Lösung, weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 100° verändert. Erst bei Temperaturen über 100° tritt langsam Zersetzung ein und zwar früher bei Anwendung von alkoholischer als von wässriger Lösung.

Als wässrige concentrirte Kalilauge mit Nitrosodiaethylin 8 Stunden auf 130° erhitzt worden war, wurde ein schwacher Druck im Innern des Rohrs beim Oeffnen bemerkt und alkalische Reaction der Röhrenluft wahrgenommen. Durch längeres Erhitzen im Wasserbade aber konnte eben so wenig etwas überdestillirt werden, als eine wesentliche Abnahme der angewandten Nitrosodiaethylinmenge zu bemerken war. Als aber die Erhitzung eines solchen Rohres auf 155° während längerer Zeit vorgenommen wurde, fand die Zertrümmerung des Rohrs statt, ehe eine beträchtlichere Menge des Nitrosodiaethylins zersetzt worden war. Dasselbe fand bei einem zweiten und dritten Rohre statt, so dass im Innern derselben offenbar eine beträchtliche Gasentwicklung, vielleicht von Stickgas, stattgefunden haben musste.

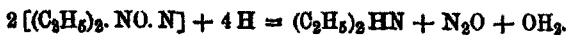
Wendet man statt der wässrigen eine concentrirte alkoholische Lösung von Kaliumhydroxyd an, so ist das Verhalten ein ähnliches: beim Erhitzen auf 130° findet unter geringer Spannung im Rohr nur geringe Zersetzung statt, bei 140° war die Zersetzung beträchtlicher, aber

immer noch nicht sehr bedeutend, als dagegen 8 Stunden auf 155° erhitzt worden war, zeigte sich ein grösserer Theil von Nitrosodiaethylin zersetzt, das beim Oeffnen des Rohrs zuerst entströmende Gas war brennbar, das später folgende nicht. Als das Rohr im Wasserbade erwärmt wurde, destillirte stark alkalisch reagirender Alkohol ab. Derselbe wurde mit Salzsäure übersättigt und dann auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst und mit Platinchlorid versetzt, dabei schied sich sofort eine beträchtliche Menge eines wie Platinsalmiak aussehenden Salzes aus. Es wurde deshalb mit etwas überschüssigem Platinchlorid zur Trockne verdampft und mit absolutem Alkohol behandelt. Das davon ungelöst Bleibende war Ammonium-Platini-Chlorid, wie die Analyse zeigte, denn es enthielt 43,8 p.C. Platin, während sich dafür 44,0 p.C. berechnen. Das in Lösung Gegangene wurde über Schwefelsäure gestellt. Dabei schieden sich kleine gelbe blättrige Krystalle aus vom Ansehen des Aethylammonium-Platini-Chlorids. Eine Platinbestimmung davon ergab 39,0 p.C. Platin; das Aethylammonium-Platini-Chlorid verlangt 39,3 p.C. Diese Resultate zeigen also, dass bei dieser Zersetzung aus dem Nitrosodiaethylin sowohl Aethylamin, als Ammoniak entstanden. Das zurückgebliebene Kaliumhydroxyd enthielt nur Spuren von salpêtriger Säure, entwickelte aber auf Zusatz von Schwefelsäure eine beträchtliche Menge von Kohlensäure. Darnach ist es sicher, dass die Nitrosylgruppe zerstört und ihr Sauerstoff zur Oxydation von C₂H₅ verwandt wird unter Entwicklung ihres Stickstoffgehaltes als Stickgas. Vielleicht findet die Zersetzung nach folgender Gleichung statt:



Ein Weg zur Rückverwandlung des Diethylamins in Aethylamin oder Ammoniak ist bis jetzt nicht bekannt gewesen, mit Hilfe des Nitrosodiaethylins ist derselbe aber, wie wir gesehen haben, gefunden.

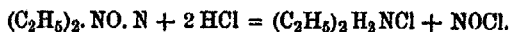
2) Von Reductionsmitteln sind Schwefelwasserstoff, Ammoniumhydrosulfid, Ferrosulfat und saures Natriumsulfit bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° ohne Einwirkung auf das Nitrosodiaethylin, ja selbst damit im verschlossenen Rohr bis auf 150° längere Zeit erhitzt, ist eine Veränderung kaum zu bemerken. Dagegen wirkt Natriumamalgam bei Gegenwart von Wasser sehr energisch und rasch unter Erwärmung und bedeutender Gasentwicklung. Das sich entwickelnde Gas besitzt die Eigenschaften des Stickoxyduls, es brennt selbst nicht, bewirkt aber, dass ein brennender Span in ihm lebhafter als in atmosphärischer Luft verbrennt. Sofort nach der Einwirkung tritt der Geruch nach einer flüchtigen Base auf. Die vom Quecksilber abgossene Flüssigkeit wurde der Destillation unterworfen. Das zuerst Uebergehende wurde aus dem Wasserbade rectificirt, das stark basische Destillat mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt und zur Trockne verdampft. Der in Wasser gelöste Rückstand gab mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzt über Schwefelsäure allmählich morgenrothe Krystalle, deren Platingehalt 35,1—35,5 p.C. betrug. Darnach ist die Verbindung also Diaethylammonium-Platini-Chlorid und die durch Reduction neben Stickoxydul aus dem Nitrosodiaethylin erzeugte Base Diaethylamin, gebildet nach folgender Gleichung:



3) Es ist bekannt, dass concentrirte Salzsäure (verdünnte Säure wirkt wenig oder nicht) das Nitrosodiaethylin wieder in Diaethylammoniumchlorid verwandelt¹⁾ unter Aufnahme von Wasser und unter Bildung von salpetriger Säure. Zu untersuchen war noch, welche Wirkung Chlorwasserstoffgas bei Ausschluss von Wasser auf diese Verbindung ausübe. Zu dem Ende wurde in die Substanz bei Ausschluss jeglicher Feuchtigkeit ganz trocknes Chlorwasserstoffgas geleitet. Dasselbe wurde absorhirt, die Flüssigkeit trübte sich schwach wie nach Aus-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 123, 154.

scheidung von farblosen, kleinen Krystallnadelchen, wurde aber bald darauf wieder klar und hellgelb. Allmählich nahm sie aber wieder eine dunklere Farbe an, bis sie dunkel orangefarbig geworden war, zu welcher Zeit sie anfang, gelbrothe Dämpfe zu entbinden, bis bei fortgesetztem Einleiten von Salzsäure die Flüssigkeit wieder eine hellgelbe Farbe annahm. Zur Austreibung des etwa überschüssig zugeleiteten Chlorwasserstoffgases wurde nun wohl getrocknetes Kohlensäuregas noch während mehrerer Stunden eingeleitet. Dabei verwandelte sich die Flüssigkeit allmählich in eine nur mit Wenig gelblichen Oels durchtränkte Krystallmasse, welche mehrere Male mit absolutem Aether gewaschen wurde, um das gelbe Oel zu entfernen, dessen geringe Menge nach dem Abdestilliren des Aethers zurückblieb. Sie wurden darauf in Wasser gelöst und in das Platini-Doppelsalz übergeführt. Die Krystalle des Letzteren hatten ganz das Ansehen des Diaethylamin-Doppelsalzes und ergaben einen Platinegehalt von 35,4 p.C., während das reine Diaethylammonium-Platini-Chlorid einen solchen von 35,3 p.C. enthält. Dar- nach kann also kein Zweifel sein, dass die aus dem Nitroso- diaethylin hervorgegangenen Krystalle Diaethylammo- niumchlorid waren, gebildet wahrscheinlich nach der Gleichung:



Die mitbeobachteten gelbrothen Dämpfe sind dann das Nitrosylchlorür gewesen.

II. Ueber die Zusammensetzung des Antimonsäurehydrats.

Nach Berzelius¹⁾ kommt dem aus Antimon mittelst Königswasser dargestellten, mit Wasser gewaschenen und mehrere Male nach einander wohlgetrockneten (bis es seine Säure und seinen metallischen Geschmack verloren

¹⁾ Schweigger, Journ. f. Chemie und Physik 22, 71 und Berzelius, Lehrbuch.

hatte) Antimonsäurehydrat die Formel: SbO_3H zu, ist also Monhydroxy-Antimonsäure. Nach Fremy¹⁾ ist das aus einer Kaliumantimoniatlösung mittelst Salpetersäure gefällte Hydrat, wenn es bei gewöhnlicher Temperatur in einem Luftstrom getrocknet wird, nach der Formel: SbO_3H_2 zusammengesetzt, also Perhydroxy-Antimonsäure. Da Berzelius die Temperatur, bei welcher er die zur Untersuchung verwandte Verbindung getrocknet hat, nicht näher bestimmte, sondern nur sagt, dass er sie „wohltrocknet“ verwandt habe, und da ausserdem über die zwischen der Monhydroxy- und Perhydroxy-Antimonsäure liegende Trihydroxysäure noch nicht bekannt war, so habe ich einige Versuche zur Vervollständigung dieser Angaben ausführen lassen. Das verwandte Antimonsäurehydrat war aus der Lösung des Kaliumantimoniats durch Salpetersäure abgeschieden und mit kaltem Wasser so lange gewaschen worden, als dasselbe noch saure Reaction zeigte (wobei es zuletzt milchig durchs Filter ging), und darauf bei gewöhnlicher Zimmertemperatur während eines Sommerhalbjahrs an der Luft trocknen gelassen. Die hart gewordenen Stücke wurden zerrieben und zur Analyse verwandt. Diese Letztere ergab nun, wie die nachfolgenden Zahlen zeigen:

1) dass das völlig lufttrockne Hydrat weder Perhydroxy- noch Monhydroxy-Säure, sondern Trihydroxy-Antimonsäure ist.

2) dass aus dieser Säure beim Erhitzen bis auf 175° so viel Wasser weggeht, dass Monhydroxy-Säure übrig bleibt.

3) dass beim Erhitzen auf 275° daraus gelbes Antimonsäureanhydrid wird, welcher bei 300° aber schon unter Sauerstoffverlust weiss zu werden und in Antimonig-Antimonsäureanhydrid überzugehen anfängt.

¹⁾ Ann. ch. phys. [3] 28, 405.

1. Versuch:

	Gewicht.	Aus d. gefundenen Gewicht von Sb_2O_4 berechnet.
Lufttrockne Substanz	1,9869 Grm.	
6 Tage über SO_4H_2 getrocknet	1,9384 "	1,9869 Sb_2O_4
15 Stunden bei 100°	1,8670 "	
2 " " 110°	1,8608 "	
7 " " 120°	1,8453 "	
11 " " 150°	1,8175 "	
3 " " 180°	1,8150 "	
4 " " 175°	1,8007 "	
7 " " 180°	1,7743 "	1,7914 Sb_2O_3H
6 " " 190°	1,7705 "	
6 " " 200°	1,7638 "	
Geglüht und als Sb_2O_4 gewogen	1,6043 "	

2. Versuch:

	Gewicht.	
Lufttrockne Substanz	1,8911 Grm.	
24 Stunden üb. SO_4H_2 getrocknet	1,8418 "	1,8755 $Sb_2O_4H_3$
7 " bei 200°	1,6736 "	1,6969 Sb_2O_3H
6 " " 250°	1,6459 "	
3 " " 260°	1,6167 "	
4 " " 275°	1,6060 "	1,6076 Sb_2O_5
4 " " 300°	1,5972 "	
2 " " 340°	1,5888 "	
Geglüht und als Sb_2O_4 gewogen	1,5282 "	

III. Ueber die Zersetzung des Phosphorchlorürs durch Wasser.

Vor einiger Zeit hat Kraut¹⁾ angegeben, dass, wenn man frisch destillirtes und vom überschüssigen Phosphor freies Chlorür in siedendes Wasser tropfen lässt, jeder Tropfen ausser lebhaftem Zischen „Feuererscheinung, sowie eine dicke Abscheidung von amorphem Phosphor hervorbringe“, bei Anwendung von mässig warmen Wasser lasse sich die „Feuererscheinung vermeiden und doch eine erhebliche Ausscheidung von Phosphor bei Temperaturen erhalten, bei welchen die phosphorige Säure sich noch nicht zersetzt“.

Beim Lesen dieser Mittheilung ist es vielleicht Manchem, welcher schon öfters Phosphorchlorür mit Wasser

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 159, 333.

zersetzt hat, so gegangen, wie mir, dass er sich nicht erinnern konnte, eine Abscheidung von Phosphor dabei bemerkt zu haben. Ich habe mich dadurch aufgefordert gefühlt, die angegebenen Versuche Kraut's zu wiederholen. Dabei wurde zweierlei Phosphorchlorür verwandt, erstens solches, welches ursprünglich etwas Phosphorchlorid enthielt und welches durch fünfmalige vorsichtige Rectification, wobei immer ein beträchtlicher Rückstand gelassen und nur das zwischen 75 und 76° (uncorr.) Destillirende gesammelt wurde, gereinigt worden war, und zweitens solches, in welchem vorher überschüssiger Phosphor gelöst wurde, und das darauf einmal auf dem Wasserbade rectificirt worden war in der Art, dass das heisse Wasser nur mit dem Boden der Kochflasche in Berührung kam. Dabei war ein Rückstand von Phosphor und Phosphorchlorür geblieben und auch nur das zwischen 75 und 76° Uebergegangene gesammelt worden. Beide Arten von Phosphorchlorür verhielten sich bei den mit ihnen vorgenommenen folgenden Versuchen ganz gleich.

Als von diesem Phosphorchlorür zu Wasser von gewöhnlicher Zimmertemperatur, welches in einem weiten Proberöhrchen sich befand, gegossen und unter Umschütteln zersetzt wurde, fand eine Ausscheidung von Phosphor nicht statt. Als darauf das Wasser im Proberöhrchen bis auf 60° erwärmt worden war und gleich verfahren wurde, konnte eben so wenig eine Abscheidung von Phosphor bemerkt werden; dasselbe war der Fall als Wasser von 80° und nahe zum Kochen erhitztes Wasser verwandt wurde. Die Versuche wurden mit demselben Resultat wiederholt. Dabei wurde einmal bei Anwendung von Wasser, welches im Proberöhrchen kurz vorher gekocht hatte, aber nicht mehr kochte, eine Feuererscheinung beobachtet, dieselbe ging aber nicht vom Wasser im Röhrchen, sondern von der Oeffnung des Proberöhrchens aus, von da wo die Dämpfe mit der Luft in Berührung kamen und noch ein Stück in das Röhrchen hinein. Die Feuererscheinung selbst hatte den Charakter eines starken Phosphorescirens d. h. das Ansehen einer verdünnten

fahlen, wenig glänzenden gewöhnlichen Phosphorflamme. Auch dabei wurde kein Phosphor abgeschieden. Ich schloss daraus, dass die beobachtete Feuererscheinung an die Gegenwart von Luft resp. Sauerstoff bei der Zersetzung gebunden sei und habe daraufhin folgende drei Versuche unternommen, welche dies durchaus bestätigen.

1. Versuch: Ein weites Proberöhrchen wird in der Art inwendig feucht gemacht und mit einem Tröpfchen Wasser versehen, dass man dasselbe mit einer grösseren Menge von Wasser völlig benetzt und letzteres dann ausfliessen lässt, darauf wird er bis zur Hälfte in stark siedendes Wasser gestellt, 15–20 Minuten, je nach der Dicke des Glases, aus welchem das Proberöhrchen besteht, gewartet und nun eine Menge von 8–10 Tropfen Phosphorchlorür auf einmal zugegossen. Nicht sofort, aber ganz kurze Zeit darnach tritt die oben beschriebene Feuererscheinung auf, welche, da sie sehr wenig glänzend ist, natürlich bei geringer Zimmerhelle am besten zu sehen ist. Die Sache geht dabei offenbar so zu: das Phosphorchlorür wird im Röhrchen zum Theil dampfförmig, dieser Dampf zersetzt sich mit Wasserdampf in Chlorwasserstoff und phosphorige Säure und diese letztere im fein vertheilten und wahrscheinlich beträchtlich heissem Zustand verbrennt durch den Sauerstoff der im Röhrchen gegenwärtigen Luft zu Phosphorsäure. In manchen Fällen, aber durchaus nicht immer, bemerkt man nach Vollendung der Reaction eine sehr geringe Menge fein zertheilten rothen Phosphors. Derselbe verdankt seine Entstehung jedenfalls einer bei der Verbrennung des grössten Theils der phosphorigen Säure durch den Sauerstoff entstehenden höhern Temperatur, welche, bei nicht überschüssigem Sauerstoff, eine geringe Menge der phosphorigen Säure nach bekannter Art in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff resp. in die Zersetzungsproducte des Letzteren in der Hitze, Wasserstoff und Phosphor, zerfallen macht. Der Inhalt des Röhrchens enthält eine ziemliche Menge gewöhnlicher Phosphorsäure und stets beträchtlich mehr als das angewandte Phosphorchlorür liefern kann, wenn es

mit kaltem Wasser zersetzt worden ist. Jedes an der Luft destillirte Phosphorchlorür nämlich kann in Folge eines geringen Gehaltes an Phosphoroxychlorid¹⁾ diese erzeugen.

2. Versuch: Bringt man in einem Kochfläschchen Wasser zum lebhaften Sieden und wartet so lange mit dem Zusatz von Phosphorchlorür, bis alle Luft durch den Wasserdampf daraus verdrängt ist und letzterer beständig lebhaft daraus entströmt, so tritt natürlich explosionsartige Zersetzung des zugetropften Phosphorchlorürs, aber weder eine Feuererscheinung noch eine Abscheidung von Phosphor ein. Dies bestätigt die im Vorhergehenden gegebene Erklärung.

3. Versuch: Wird in einem mittelgrossen offenen Becherglas nicht zuviel Wasser zum Sieden erhitzt, wobei eine beständige Mischung von Wasserdampf und Luft von selbst vor sich geht, und darauf Phosphorchlorür in Mengen von 12–20 Tropfen zugegossen, so tritt die Feuererscheinung in der ganzen Breite des Becherglases und darüber hinaus als grosse Flamme auf, ohne dass auch hier Phosphorabscheidung erfolgte.

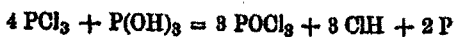
Diese Versuche zeigen also, dass reines Phosphorchlorür durch warmes oder siedendes Wasser ohne Phosphorabscheidung in phosphorige Säure und Chlorwasserstoff zersetzt wird und dass die Angabe Kraut's, es finde dabei eine „erhebliche“ oder „dicke Abscheidung von amorphen Phosphor“ statt, nicht richtig ist.

Kraut sagt weiter: „Eine Abscheidung von Phosphor in rothgelben Tropfen erfolgt ferner, wenn man Phosphorchlorür mit wenig Wasser, oder was offenbar gleichbedeutend ist, mit etwas phosphoriger Säure destillirt. Dabei bleibt ein Rückstand, welcher nach dem Austreiben alles Phosphorchlorürs durch trockene Kohlensäure in Wasser gelöst, das Verhalten der Orthophosphorsäure zeigt. Seine wässrige oder essigsäure Lösung fällt Eiweisslösung nicht.“

¹⁾ Vergl. Jena'sche Zeitschrift für Med. u. Naturw. 6, 95.

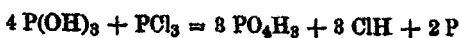
Ich habe den Versuch wiederholt, indem ich das mit wenig Wasser versetzte Phosphorchlorür aus dem Wasserbade destillirte, und kann die Abscheidung von fein zertheiltem rothgelben amorphen Phosphor bestätigen, welcher nach dem Auflösen des Rückstandes abfiltrirt und getrocknet werden kann. Der Ausdruck „rothgelbe Tropfen“ kann die Vorstellung erzeugen, als wäre der abgeschiedene Phosphor zum Theil wenigstens gewöhnlicher Phosphor, weil der amorphe bekanntlich nicht schmilzt, das ist aber nicht der Fall. Der nach dem Verjagen alles Phosphorchlorürs durch trockne Kohlensäure im Wasserbade verbleibende Rückstand besteht, wenn man die Destillation auch im Wasserbade vorgenommen hat, hauptsächlich aus phosphoriger Säure und nur verhältnissmässig wenig davon ist gewöhnliche Phosphorsäure. Die Letztere lässt sich in der Lösung mittelst Magnesiumsalz leicht entdecken und die erstere durch Reduction von Hydrargyrichlorid, von ammoniakalischer Argentinitratlösung oder von schwefeliger Säure leicht unmittelbar oder nach dem Ausfüllen der Phosphorsäure als in grosser Menge vorhanden nachweisen. Wird dagegen Phosphorchlorür auf phosphorige Säure längere Zeit in der Hitze einwirken gelassen in der Art, dass man das Kölbchen mit einem umgekehrten Kühler verbindet, so findet nach und nach eine grössere Abscheidung von pulvrigem rothen Phosphor statt und zwar vorzüglich dann, wenn man das Wasserbad mit einem Sandbad vertauscht, also den Boden des Gefässes, auf dem die phosphorige Säure unmittelbar auflagert und dadurch auch diese heisser werden lassen kann, als es im Wasserbade möglich ist. Nach dreistündiger Einwirkung von 12 Grm. Phosphorchlorür auf die mittelst 3 Grm. Chlorür und 1,2 Grm. Wasser erzeugte phosphorige Säure, während welcher das Phosphorchlorür beständig kochte, entwich viel Chlorwasserstoff und wurden 0,14 Grm. rother Phosphor abgeschieden. Das übrig gebliebene Phosphorchlorür wurde nach dem Abgiessen für sich rectificirt; es erwies sich seiner ganzen Menge nach als rein und frei

von Phosphoroxchlorid, welches möglicherweise nach der Gleichung:

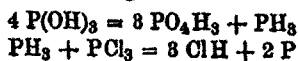


hätte entstanden sein können. Der in Wasser lösliche Theil des Rückstandes bestand jetzt fast ganz aus gewöhnlicher Phosphorsäure.

Die von Kraut für diese Zersetzung aufgestellte Gleichung:



welche jedenfalls richtig ist, lässt sich in die beiden bekannten Gleichungen zerlegen:



Die phosphorige Säure, welche nach einem Versuche, zu welchem krystallinische Substanz verwandt wurde, für sich erst gegen 250° ¹⁾ anfängt, unter Phosphorwasserstoff-Entwicklung zersetzt zu werden, erleidet also in der That langsame Zersetzung durch Phosphorchlorür schon beim Siedepunkt desselben.

IV. Ueber die Einwirkung von Natriumalkoholat auf Benzoësäureäther.

Aus früheren Versuchen ²⁾ ist bekannt, dass alkoholfreies Natriumalkoholat auf Benzoësäureäther bei 120° nicht einwirkt, bis 160° damit aber längere Zeit erhitzt hauptsächlich Natriumbenzoat und gewöhnlichen Aether nach der Gleichung:



bildet. In geringer Menge entstehen dabei aber noch drei andere Producte, von denen zwei den nach der Behandlung mit überschüssiger Natronlauge verbleibenden öligen

¹⁾ Dies ist dieselbe Temperatur, bei welcher sich nach Rammeisberg (Pogg. Ann. 132, 493 u. 498) das saure Kaliumsalz und ein saures Baryumsalz der phosphorigen Säure, das sog. anderthalbfach-saure Salz, auch unter Phosphorwasserstoff-Entwicklung, zersetzt.

²⁾ Jena'sche Zeitschrift für Med. u. Naturw. 4, 260.

neutralen Rückstand bilden, dessen Menge etwa 9 p.C. von der des angewandten Aethers beträgt, während das dritte saurer Natur ist und in die wässrige Lösung des Natriumbenzoats mit übergeht. Von den beiden ersteren, welche ihrer früher erhaltenen geringen Menge halber nicht völlig rein gewonnen werden konnten, waren vorläufige Analysen gemacht worden. Das eine zwischen 200 und 210° Destillirende hatte 77,3 p.C. Kohlenstoff und 8,9 p.C. Wasserstoff, das andere, welches bei 360° noch nicht überging, hatte 84,4 p.C. Kohlenstoff und 7,9 p.C. Wasserstoff ergeben. Ueber die saure Substanz, welche nur aus den um etwa 1 p.C. grösseren Natriumgehalt, den das Natriumbenzoat bei der Analyse gegeben hatte, erschlossen wurde, konnte noch gar keine Vermuthung geäussert werden.

Auf meine Veranlassung hat Herr Dr. Schiele diese drei Nebenproducte einer genaueren Prüfung unterzogen. Benzoësäureäther wurde mit dem Natriumalkoholat in Röhren während mehrerer Tage auf 160° erhitzt, der Inhalt darauf mit Wasser behandelt, die wässrige Lösung vom abgeschiedenen Oel befreit und mit Aether ausgeschüttelt. Das was der Aether gelöst hatte und nach dem Abdestilliren desselben zurückblieb, wurde zum Oel gegeben und dieses so lange wiederholt mit neuen Mengen Natronlauge im zugeschmolzenen Rohr auf 110° erhitzt, bis keine Abnahme desselben mehr stattfand und aller noch vorhandene Benzoësäureäther zersetzt war. Die ursprüngliche wässrige Lösung, welche ausser Natriumbenzoat noch das Natriumsalz der mitentstandenen Säure erhalten musste, wurde mit Schwefelsäure in geringem Ueberschuss versetzt, von der ausgeschiedenen Benzoësäure abfiltrirt, das Filtrat mit Natriumcarbonat schwach übersättigt, durch Eindampfen concentrirt, nach dem Erkalten mittelst erneuten Zusatz von Schwefelsäure wieder Benzoësäure gefällt und so mehrere Male fortgeführt. Dann wurde nach der Neutralisation mit Natriumcarbonat zur Trockne verdampft, mit Alkohol der Rückstand ausgekocht und das im Alkohol Gelöste zur Ent-

fernung aller Benzoësäure in derselben Weise behandelt, was wiederholt geschehen musste. Da die auch bis zuletzt ausgeschiedene Benzoësäure den richtigen Schmelzpunkt besass, und der nach dem Ausziehen mit Alkohol verbleibende Salzurückstand sich beim Erhitzen nicht schwärzte, so musste die Säure in Wasser leicht löslich und ihr Natriumsalz in Alkohol löslich sein. Zuletzt wurde ein rhombisch krystallisirendes in Wasser leicht lösliches Salz erhalten, welches nach Zusatz von mässig conc. Schwefelsäure den stehenden Geruch der Ameisensäure entwickelte und dessen Lösung die für die Ameisensäure charakteristischen Reactionen zeigte: mit Baryumchlorid und Calciumchlorid gab sie keinen Niederschlag; mit Sublimatlösung vermischt entstand gleichfalls keine Fällung, beim Erwärmen wurde aber Calomel abgeschieden; mit Hydrargyronitratlösung vermischt bildete sich ein weisser Niederschlag, der beim Kochen unter Kohlensäureentwicklung zu met. Quecksilber wurde; mit Argentinitratlösung entstand eine weisse Fällung, welche beim Erwärmen unter Kohlensäureentwicklung starke Reduction erfuhr.

0,3792 Grm. desselben hinterliessen beim Glühen 0,2968 Grm. Natriumcarbonat, welches 0,1288 Grm. oder 34,0 p.C. Natrium entspricht. Das Natriumformiat verlangt 33,9 p.C. Natrium.

Daraus ergibt sich also, dass die Säure in der That Ameisensäure ist.

Bei der Destillation des ölförmigen Productes zeigte sich wie früher, dass von 200—280° unter stetem Steigen des Thermometers eine wasserhelle aromatisch riechende Flüssigkeit übergang, während dann bei weiterem Erwärmen das Quecksilber ganz rasch auf 360° stieg und ein beim Erkalten zähflüssiger Rückstand blieb. Das Uebergegangene wurde wieder destillirt. Da bei 200° und bei 230° der Siedepunkt constant zu sein schien, so wurde das bei diesen Temperaturen Uebergehende für sich gesammelt und analysirt.

Das bei 200° erhaltene Destillat enthielt 78,9 p.C. Kohlenstoff und 9,2 p.C. Wasserstoff; das bei 230°

erhaltene 78,8 p.C. Kohlenstoff und 9,2 Wasserstoff. Da diese Resultate fast ganz übereinstimmen, so wurden beide Theile wieder vereinigt und bei der nochmaligen Rectification das bei 217° Uebergehende für sich gesammelt. Bei der Analyse ergab dies 78,8 p.C. Kohlenstoff und 9,1 p.C. Wasserstoff. Aus diesen Resultaten leitet sich die Formel: $C_{26}H_{36}O_3$ oder vielleicht die Formel: $C_{26}H_{34}O_3$ ab.

Ber.	Gef.			Ber.
$C_{26} = 78,9$	78,9	78,8	78,3	$C_{26} = 79,3$
$H_{36} = 9,0$	9,2	9,1	9,2	$H_{34} = 8,6$
$O_3 = 12,1$	—	—	—	$O_3 = 12,1$
<u>100,0</u>				<u>100,0</u>

Das bei 360° noch nicht Uebergegangene liess sich, wie ein Versuch zeigte, gleichfalls destilliren. Es ging in gelben, beim Erkalten zähflüssigen Tropfen über, welche 88,9 p.C. Kohlenstoff und 7,5 p.C. Wasserstoff enthielten. Da das Destillat nicht ganz homogen erschien, so wurde es nochmals rectificirt und die zuerst übergehende und die zuletzt übergehende Portion je für sich gesammelt und analysirt. Die erstere ergab 89,3 p.C. Kohlenstoff und 7,8 p.C. Wasserstoff, die letztere 89,4 p.C. Kohlenstoff und 7,6 p.C. Wasserstoff. Aus diesen sehr nahe übereinstimmenden Resultaten folgt, dass das Product ein chemisches Individuum ist und dass ihm die Formel: $C_{37}H_{36}O$ zukommt.

Ber.	Gef.		
$C_{37} = 89,5$	(88,9)	89,3	89,4
$H_{36} = 7,3$	(7,5)	7,8	7,6
$O = 3,2$			
<u>100,0</u>			

Was nun die Bildung der Ameisensäure und der beiden destillirbaren neutralen ölförmigen Körper aus dem Benzoësäureäther anlangt, so lässt sich von ihnen auf folgende Weise Rechenschaft geben:



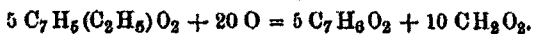
oder beide Gleichungen zusammengezogen:



Wäre die Formel für die bei 217° destillirende Substanz nicht $\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{O}_3$, sondern $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_3$, so würde die Gleichung sein:



Man sieht hieraus, wie unter Austritt von 10 Mgtn. Sauerstoff aus 7 Mgtn. Benzoësäureäther die Bildung der beiden ölförmigen Producte vor sich gehen kann. Diese 10 Mgtn. Sauerstoff werden nun offenbar verwandt zur Bildung von Ameisensäure, welche wahrscheinlich aus dem Aethyl der Benzoësäure hervorgehen, nach der Gleichung:



Benzoësäure und Ameisensäure aber werden weiter durch das Natriumalkoholat zu den Natriumsalzen unter Erzeugung von Alkohol.

Jena, Ende October 1871.

Ueber die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Anhydride und Chloride;

von

Dr. A. Michaelis.

Bei Fortsetzung meiner Versuche über die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Anhydride und Chloride habe ich im Allgemeinen gefunden, dass meistens dann, wenn in der auf das Phosphorchlorür einwirkenden Verbindung ein Körper enthalten ist, der grosse Affinität zum Chlor hat, viel Phosphorsäure und wenig Phosphoroxchlorid gebildet wird. So bilden z. B. die meisten Metalloxyde-Chlormetall, phosphorsaures Salz und wenig Phosphoroxchlorid. Direct zu Metall reducirt wird nur das Bleioxyd.

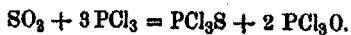
450 Michaelis: Ueber die Einwirkung von

Ferner ist hervorzuheben, dass freies Antimon aus Phosphorchlorür den Phosphor frei macht unter Bildung von Antimonchlorür. Das Antimon hat also, bei höherer Temperatur wenigstens, die grösste Affinität zum Chlor.

Es folgen nun die einzelnen Versuche.

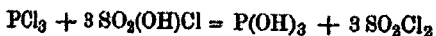
Phosphorchlorür und Schwefligsäureanhydrid.

Da, wie ich früher gezeigt habe, flüssiges Schwefligsäureanhydrid selbst in höherer Temperatur nicht von Phosphorchlorür verändert wird, so liess ich schweflige Säure mit Phosphorchlorürdampf zusammen durch ein glühendes Rohr gehen. Es bildete sich dabei Phosphoroxychlorid und Phosphorsulphochlorid, während sich an den kälteren Stellen des Rohres Schwefel abschied.



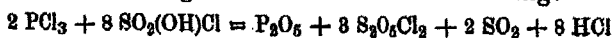
Phosphorchlorür und Sulphurylhydroxychlorid.

In der Voraussetzung, dass diese Körper nach der Gleichung



auf einander einwirken, sich also Sulphurylchlorid bilden würde, brachte ich in eine mit einem umgekehrten Liebig'schen Kühler verbundene Retorte, 1 Mgt. PCl_3 und 3 Mgt. $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$. Es erfolgte schon in der Kälte Einwirkung, unter Entwicklung von schwefliger Säure und Salzsäure. Zuletzt wurde, um die Reaction zu vollenden und die absorbirten Gase zu entfernen, einige Zeit erhitzt, wobei trotz guten Kühlens eine Verflüchtigung von Phosphorchlorür nicht vermieden werden konnte, was daraus zu ersehen war, dass sich in dem vorgelegten Wasser, von welchem die Gase absorbirt wurden, Schwefel abschied. Durch Destillation der zurückgebliebenen Flüssigkeit wurde $\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}_2$, an seinem Siedepunkt und seinem Verhalten zu Wasser und etwas unverändertes $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$ erhalten, während Phosphorsäureanhydrid hinterblieb.

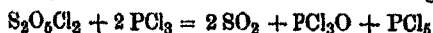
Die Zersetzung war also nach der Gleichung:



vor sich gegangen.

Phosphorchlorür und Pyrosulphurylchlorid.

Eine Mischung von 2 Mgt. Phosphorchlorür und 1 Mgt. $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ entwickelt schon in der Kälte schweflige Säure, unter Bildung von Phosphoroxychlorid und Phosphorsuperchlorid, welches letztere sich krystallinisch ausscheidet. Die Einwirkung findet also nach der Gleichung

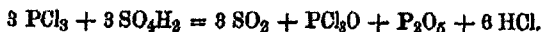


statt.

Da nun $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ aus PCl_3 und $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$, dieses aber wieder aus SO_4H_2 und PCl_3 gebildet werden kann, so lässt sich auch die Schwefelsäure durch Phosphorchlorür völlig in schweflige Säure verwandeln, unter Bildung von PCl_5 und P_2O_5 resp. PCl_3O . Man hat dazu gleiche Mgt. beider Substanzen nöthig:



oder



Phosphorchlorür und Chromäcichlorid.

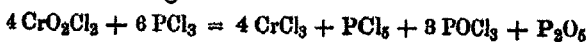
Da diese Körper sehr heftig auf einander einwirken, wurde das Chromäcichlorid mittelst eines Scheidetrichters langsam zu stark abgekühltem Phosphorchlorür fließen gelassen, welches sich in einer mit dem umgekehrten Liebig'schen Kühler verbundenen Retorte befand.

Jeder Tropfen verursacht lebhaftes Zischen und Feuererscheinung, die jedoch nur zuerst sichtbar ist, indem sich die Retorte bald mit einem undurchsichtigen blaugrünen Anflug beschlägt. Die letzten Tropfen verursachen zuweilen Detonation.

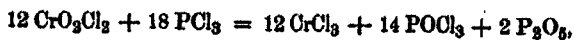
Der halb feste blaugrüne Rückstand gab bei der Destillation im Kohlensäurestrom ausser überschüssigem Phosphorchlorür viel Phosphoroxychlorid und etwas Phosphorsuperchlorid. Die in der Retorte zurückbleibende

452 Michaelis: Ueber die Einwirkung von

festen Masse erhitzte sich mit Wasser sehr stark und gab eine grüne Lösung, die viel Metaphosphorsäure enthielt, während violettes Chromchlorid zurückblieb. Chromchlorid hatte sich nicht gebildet. Die Einwirkung verlief demnach nach der Gleichung:



oder

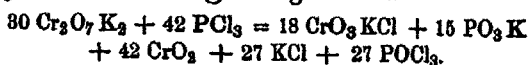


Die Heftigkeit der Einwirkung zeigt, dass der Sauerstoff im Chromacichlorid nur sehr lose gebunden sein muss.

Phosphorchlorür und Kaliumbichromat.

In der Kälte war keine Einwirkung zu bemerken; aber das Kaliumbichromat mit überschüssigem Phosphorchlorür im zugeschmolzenen Rohr auf 166° erhitzt wurde, nahm das Salz eine sehr dunkle Farbe an. Nach zweitägigem Erhitzen wurde die Flüssigkeit im Kohlensäurestrom abdestillirt. Sie enthielt neben überschüssigem Phosphorchlorür Phosphoroxychlorid. Der trockene Rückstand löste sich beim Behandeln mit verdünnter Essigsäure mit rothbrauner Farbe, während braunes Chromoxyd zurückblieb.

Aus der Lösung krystallisirte zuerst viel unverändertes Kaliumbichromat, dann bildeten sich kleinere Krystalle eines anderen Salzes, die beim Erhitzen deutlich Chlor entwickelten. Diese bestanden offenbar aus chlorchromsaurem Kali. Ausserdem war in der wässrigen Lösung Phosphorsäure enthalten. Wahrscheinlich hatte also folgende Einwirkung stattgefunden:



Phosphorchlorür und Antimonigsäureanhydrid.

Antimonigsäureanhydrid mit überschüssigem Phosphorchlorür auf 160° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, farbte sich bald roth und es bildeten sich lange weisse Krystalle, die nach zweitägigem Erhitzen des Rohrs drusenförmig

wurden. Die Untersuchung der Flüssigkeit zeigte, dass sich kein Phosphoroxchlorid gebildet hatte. Die Krystalle erwiesen sich durch ihr Verhalten gegen Wasser als SbCl_3 ; ein weisser amorpher Körper, der neben den Krystallen sich ausgeschieden hatte, war Phosphorsäureanhydrid. Das rothe Pulver wurde zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Im offenen Rohr erhitzt, entzündete es sich, bei Luftabschluss sublimirte Phosphor. In Salpetersäure war es beim Erwärmen unter Zischen löslich, Antimon nur in geringer Menge darin enthalten. Es war also zweifellos, dass dieses Pulver amorpher Phosphor war. Da bei der Einwirkung von Phosphorchlorür auf Arsenigsäureanhydrid sich Phosphorsäureanhydrid, Chlorarsen und freies Arsen gebildet hatten¹⁾, so lag die Vermuthung nahe, dass das auf analoge Weise freigewordene Antimon Phosphor aus dem Chlorür abgeschieden habe.

Es wurde deshalb fein geriebenes Antimon mit Phosphorchlorür im zugeschmolzenen Rohr auf 160° erhitzt. Auch hier schied sich bald ein rothes Pulver aus, unter Bildung von Krystallen. Die Untersuchung dieser Producte zeigte, dass in der That das Antimon aus dem Phosphorchlorür Phosphor frei gemacht und Antimonchlorür sich gebildet hatte.

Daraus folgt zunächst, dass die Einwirkung des Phosphorchlorürs auf antimonige Säure analog der auf arsenige Säure ist, nur dass hier das abgeschiedene Antimon Phosphor frei macht, was das Arsen nicht thut. Die zuerst gebildeten weissen Krystalle waren wohl Antimonoxychlorür, welches dann allmählich in Antimonchlorür verwandelt wurde.

Ferner folgt auch daraus, dass das Antimon — wenigstens bei höherer Temperatur — grössere Affinität zum Chlor hat, als Phosphor Arsen und Wismuth; denn Arsen mit Phosphorchlorür eingeschlossen, giebt nur

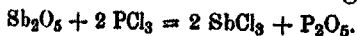
¹⁾ Vergl. Jens'sche Zeitschrift für Med. u. Naturw. 6, 241.

454 Michaelis: Ueber die Einwirkung von

Spuren von ausgeschiedenem Phosphor, Wismuth et-
was mehr.

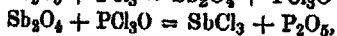
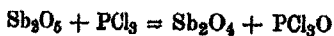
Phosphorchlorür und Antimonsäureanhydrid.

Beide Körper im zugeschmolzenen Rohr zusammen auf 160° erhitzt, wirken leicht auf einander ein, unter Bildung einer grossen Menge weisser Krystalle, welche aus Antimonchlorür bestanden, und eines amorphen weissen Körpers, der Phosphorsäureanhydrid war. Phosphoroxychlorid hatte sich nur spurenweis gebildet. Danach hatten sich also Sauerstoff und Chlor einfach ausgetauscht.



Auch hier zeigt sich wieder die grosse Affinität des Chlors zum Antimon. Bei Arsensäure tritt, wie ich früher gezeigt habe, gar keine Einwirkung ein, offenbar wegen der geringeren Affinität des Arsens zum Chlor.

Auch kann man nicht annehmen, dass sich zuerst Antimonsäureantimonigsäureanhydrid (Sb_2O_4) und PCl_3O gebildet habe und letztere sich dann in Phosphorsäure und Antimonchlorür umsetzten:



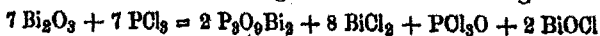
da Phosphoroxychlorid fast gar nicht auf Sb_2O_4 einwirkt.

Phosphorchlorür und Wismuthoxyd.

Nach dreitägigem Erhitzen beider Körper im zugeschmolzenen Rohr auf 160° war der Röhreninhalt dunkelgelbbraun geworden. Die im Kohlensäurestrom abdestillirte Flüssigkeit bestand aus übersättigtem Phosphorchlorür und Phosphoroxychlorid. Von dem trocknen Rückstand wurde ein Theil im Röhren erhitzt; es sublimirte BiCl_3 , ein anderer Theil wurde mit Schwefelammonium digerirt; das Filtrat enthielt Phosphorsäure. Der Rest gab beim Kochen mit Salzsäure ein schwarzes Pulver, das, als es ausgewaschen war, sich als metallisches Wismuth zu erkennen gab. Dies machte es wahrscheinlich, dass neben BiCl_3 auch BiCl_2 sich bildete, letzteres aber beim Kochen

Phosphorchlorür auf Anhydride und Chloride. 455

mit Salzsäure in BiCl_3 und freies Wismuth zerfiel. Danach verlief also die Einwirkung nach der Gleichung:



Die Bildung von BiOCl ist deshalb anzunehmen, weil der Rückstand unverändertes Wismuthoxyd enthielt.

Phosphorchlorür und Bleioxyd.

Im zugeschmolzenen Rohr auf 160° erhitzt wirken diese Körper nicht auf einander ein, befeuchtet man aber Bleioxyd mit Phosphorchlorür und erhitzt direct über der Lampe, so erfolgt heftige Einwirkung unter Erglühen des Bleioxyds und Flammerscheinung.

Es wird hierbei viel metallisches Blei reducirt, zugleich unter Bildung von Bleichlorid und phosphorsaurem Blei



Da dieser Versuch sich leicht anstellen lässt, so ist er sehr geeignet, die reducirende Wirkung des Phosphorchlorürs zu zeigen.

Phosphorchlorür und Bleisuperoxyd.

Trägt man in erwärmtes Phosphorchlorür Bleisuperoxyd nach und nach ein, so sieht man bei jedesmaligem Eintragen Feuererscheinung. Noch stärker ist diese, wenn man umgekehrt Phosphorchlorür zu Bleisuperoxyd tropft. Trägt man Bleisuperoxyd in kaltes Phosphorchlorür, so erfolgt die Einwirkung nur unter Zischen ohne Feuererscheinung. Destillirt man dann die Flüssigkeit von den ausgeschiedenen festen Producten ab, so erhält man ausser überschüssigem Phosphorchlorür Phosphoroxychlorid. Der Rückstand besteht aus Chlorblei und phosphorsaurem Blei. Demnach geht die Einwirkung so von statten:



Phosphorchlorür und Zinnoxyd.

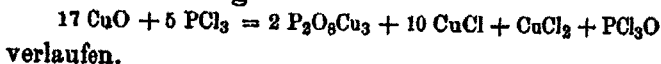
Zinnoxyd, mit überschüssigem Phosphorchlorür auf 160° erhitzt, wurde bald dunkelbraun. Nach zweitägiger

Einwirkung wurde die Flüssigkeit im Kohlensäurestrom abdestillirt. Sie enthält kein Phosphoroxychlorid, aber Vierfach-Chlorzinn. Von dem trocknen Rückstand wurde ein Theil mit Wasser behandelt, ein Theil mit Natronlauge digerirt. Die wässrige Lösung gab mit Schwefelwasserstoff eine starke Fällung von braunem Schwefelzinn, der alkalische Auszug zeigte nach Entfernung des gelösten Zinns mit Schwefelwasserstoff starke Reaction auf Phosphorsäure. Die Zersetzung verlief also nach der Gleichung:



Phosphorchlorür und Kupferoxyd.

Beide Körper wurden im zugeschmolzenen Rohr auf 160° erhitzt, wobei der Röhreninhalt sich bald schwarzblau färbte. Bei der Destillation im Kohlensäurestrom ging neben dem überschüssig angewandten Phosphorchlorür Phosphoroxychlorid über. Der trockne Rückstand wurde mit ausgekochtem Wasser ausgezogen und rasch filtrirt. Im Filtrat erfolgte durch kohlenensaures Natron eine grüne Fällung, es war also Kupferchlorid gebildet. Durch Salzsäure liess sich aus dem Rückstand viel durch Alkalien gelb fällbares Kupferchlorür ausziehen. Ausserdem war noch Phosphorsäure gebildet. Die Einwirkung war also nach der Gleichung



Befeuchtet man Kupferoxyd mit Phosphorchlorür, so tritt bei starkem Erhitzen über der Lampe Erglügen und Flammenercheinung ein.

Phosphorchlorür und Quecksilberoxyd.

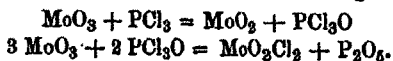
Gefälltes Quecksilberoxyd wird schon in der Kälte von Phosphorchlorür angegriffen, krystallisirtes erst beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 160° . Es entstehen dabei ähnliche Producte, wie bei der Einwirkung auf Kupferoxyd: Calomel, Sublimat (der sich theilweise mit Quecksilberoxyd zu basischem Chlorid vereinigt),

phosphorsaures Quecksilberoxyd und wenig Phosphor-
oxychlorid:



Phosphorchlorür und Molybdänsäure.

Molybdänsäure färbt sich schon in der Kälte mit Phosphorchlorür unter Erwärmen blau. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 160° nimmt dann der Röhreninhalt allmählich eine dunkelbraune Farbe an. Nach zweitägigem Erhitzen wurde die Flüssigkeit durch Destillation im Kohlensäurestrom von den festen Producten getrennt. Das Destillat bestand aus überschüssig angewandtem Phosphorchlorür und Phosphoroxychlorid. Derselbe Rückstand gab beim Erhitzen ein gelbweisses wolliges Sublimat von MoO_2Cl_2 ; beim Behandeln mit Wasser erhitze er sich stark, indem er sich theilweise mit brauner Farbe löste. Aus dem Filtrat fällte Ammoniak einen braunen Niederschlag, der wahrscheinlich aus $\text{Mo}(\text{OH})_2$ bestand. In dem Filtrat von diesem Niederschlag liess sich viel Phosphorsäure nachweisen. Der in Wasser unlösliche Theil oxydirte sich auf dem Filter zu dunkelbraunem Molybdänsäuremolybdänoxyd, woraus man schliessen kann, dass er MoO_2 war. Hiernach ist die Einwirkung vielleicht als in zwei Phasen erfolgt anzunehmen:



Durch die Phosphorsäure wurde dann wahrscheinlich das braune Filtrat veranlasst.

Phosphorchlorür und Wolframsäure.

Wolframsäure mit Phosphorchlorür selbst bis 200° erhitzt färbt sich nur oberflächlich grün, ohne sonst weiter verändert zu werden.

Auch auf Mangansuperoxyd und Eisenoxyd übt das Phosphorchlorür keine Einwirkung aus.

Jena, Univ.-Laboratorium, 1871.

Synthese eines neuen Phenols;

von

Dr. E. Paternò.

(Aus der ital. chem. Zeitung, Palermo 1871.)

Im verflossenen Jahre hat A. Jena¹⁾ durch die trockene Destillation des diphenyllessigsauren Baryts einen Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{12}$ erhalten, dessen Constitution durch die Strukturformel $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ dargestellt ist. Kürzlich hat Th. Zincke²⁾ versucht, diesen letzteren Kohlenwasserstoff durch eine neue und wichtige Reaction darzustellen, indem er Chlorbenzyl auf Benzol in Gegenwart einiger Metalle einwirken liess.

In Rücksicht auf die grosse Aehnlichkeit, welche sich bei der chemischen Einwirkung des Phenoläthers mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen zeigt, habe ich diese letzte Reaction angewendet, um die Synthese einer neuen Phenolreihe zu machen, und habe bis jetzt das Chlorbenzyl auf Methylphenol bei Gegenwart von Zink einwirken lassen.

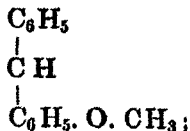
Mischt man Chlorbenzyl und Anisol in äquivalenter Menge in Gegenwart von Zinkfeile und erwärmt das Gemisch ein wenig, so zeigt sich bald eine sehr energische Einwirkung, die von einer reichlichen Entwicklung von Salzsäuregas begleitet ist; sobald die Entwicklung vorüber, lässt man ein wenig kochen, trennt hierauf die Flüssigkeit vom Zink und unterwirft sie der Destillation.

Anfangs geht ein wenig unzersetztes Anisol und Chlorbenzyl über, die Temperatur steigt rasch bis auf 300° ; hierauf destillirt ein flüssiges Oel ab, schwerer als Wasser und vollkommen durchsichtig, welches später rectificirt und der Analyse unterworfen mit der Formel $C_{14}H_{14}O$ übereinstimmte.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 86.

²⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 4, 298.

Demnach muss man es als den Methyläther eines neuen Phenols betrachten und kann seine Constitution durch folgende Formel ausdrücken:



was durch die Thatsache bestätigt wird, dass sie Jodmethyl liefert, wenn man sie mit Jodwasserstoffsäure in eingeschlossenen Röhren auf 150° erhitzt.

Bei dieser letzten Operation bildet sich jedoch in hoher Temperatur ein schwer flüchtiges Oel, in kohlen-saurer Kalilösung mit schön grüner Farbe löslich, welches sich nach Reinigung durch Destillation in ziemlich grossen Krystalllamellen gewinnen lässt. Dieses ist wahrscheinlich das neue Phenol im freien Zustande. Dasselbe kann auch direkt erhalten werden, wenn man Chlorbenzyl mit gewöhnlichem Phenol und Zink erwärmt.

Ich bin gegenwärtig damit beschäftigt, diese Pro-ducte in grösserer Menge darzustellen, um sie ausführlicher zu studiren und zu gleicher Zeit die zahlreichen und verschiedenen Derivate zu erforschen, die daraus darstellbar sind; ich behalte mir vor, die Resultate später zu veröffentlichen.

Ueber die Kupfergewinnung in den Fabrik-districten von Newcastle am Tyne.

Nach englischen Quellen bearbeitet

von

Rudolf Wagner in Würzburg.

Die Gewinnung des Kupfers bildet gegenwärtig am Tyne einen wichtigen Industriezweig.

Vor dem Jahre 1850 wurde in den Districten von Newcastle noch kein Kupfer dargestellt. Erst im Jahr

1851 begannen J. und W. Allen in ihrer Sodafabrik zu Wallsend nach Longmaid's Process zu arbeiten, indem sie Pyrite, am besten kupferhaltige, in Apparaten, die eine genaue Regelung des Luftzutrittes zu verschiedenen Zeiten der Operation gestatteten, mit Kochsalz gemengt, erhitzten. Das sich hierbei entwickelnde Chlorgas diente zur Chlorkalkbereitung, während der Röstrückstand, nachdem er durch Auslaugen mit Wasser von dem Natriumsulfat befreit worden war, das Material zur Gewinnung des Kupfers abgab. In den Alkaliwerken zu Wallsend extrahirte man aus den Rückständen so viel Kupfer, dass wöchentlich 80 Ctr. Kupfervitriol dargestellt werden konnten. Die Fabrikation des Kupfersulfat geschah einfach auf die Weise, dass man die Röstrückstände mittelst Schwefelsäure in Bleigefässen unter Anwendung von Dampf digerirte, wobei der grösste Theil des durch die Röstung unlöslich gewordenen Eisenoxyds zurückblieb. Die aus der concentrirten Lauge zuerst gewonnen Kupfervitriolkrystalle waren fast ganz eisenfrei, während bei den späteren Krystallisationen der Eisengehalt in dem Grade zunahm, dass schliesslich eine Abscheidung des Kupfers durch Eisengranalien und eine Verarbeitung der entkupferten Laugen auf Eisenvitriol nothwendig wurde.

Einige Jahre später errichteten W. Gossage Kupferwerke zu Wellington, Russell zu Walker und Mease zu Jarrow. Der Betrieb derselben stützte sich auf die Verwendung der Pyrite zur Schwefelsäurefabrikation. Die zur Röstung benutzten Kiese waren theils irische (aus den Wicklow-Minen, die seit 1838 ausgebeutet werden und neben 30 bis 35 p.C. Schwefel bis zu 4 p.C. Kupfer enthalten), theils Cornish-Pyrite (aus Dorset, Devon und Cornwall, 25 bis 30 p.C. Schwefel und 1 bis 2 p.C. Kupfer enthaltend). Die Rückstände von diesen Pyriten (Brände) wurden als ein geringhaltiges ockeriges Kupfererz ausgenutzt. Nach einer Mittheilung von Th. Wilson wurden die nach dem Abrösten bleibenden Brände, die unter allen Umständen stets noch reichlich so viel Schwefel enthalten, als zur Bindung des Kupfers erforderlich ist, in der Menge

von 100 Thln. mit 5 Thln. ungeröstetem Pyrit, 15 Thln. Quarzsand und 15 Thln. Rohschlacke gemengt und im Flammenofen auf Stein (mit 20 bis 30 p.C. Kupfer) verschmolzen, der dann auf Concentrationsstein (mit einem Kupfergehalt von 50 p.C.) und schliesslich zu Schwarzkupfer verschmolzen wurde; letzteres wurde nach Swansea gebracht und dort in raffinirtes Kupfer übergeführt.

In grösserm Maassstab als die Vorgenannten fing im Jahr 1858 das Haus Pattinson & Co. an, die kupferhaltigen Kiesbrände auf Kupfer zu verarbeiten. Das fallende Schwarzkupfer wanderte gleichfalls nach Wales, um in den dortigen Kupferwerken auf Garkupfer verarbeitet zu werden.

Die Gesamtproduction von Kupfer am Tyne betrug jedoch im J. 1858 nicht viel mehr als 8000 Ctr.

Im Jahr 1865 entstanden die grossen Kupferwerke zu Hebburn, in welchen die Röstrückstände von spanischen Pyriten auf hydrometallurgischem Weg auf Kupfer verarbeitet wurden. Die iberischen Kiese waren theils solche aus der Provinz Huelva (sogen. Mason's Pyrit mit 50 p.C. Schwefel und 4 p.C. Kupfer), theils aus der Sierra von Tharsis; der Tharsis-Pyrit von der von Glasgower Capitalisten gegründeten Tharsis Mining Company enthält 48 bis 50 p.C. Schwefel und 3 bis 4 p.C. Kupfer). Seit dieser Zeit hat die Kupfergewinnung aus den Kiesbränden auch auf den älteren Werken grosse Dimensionen angenommen und erst in jüngster Zeit ist zu gleichem Zweck ein grosses Etablissement, die Bede Metal Company zu Jarrow, entstanden.

Im Jahr 1869 betrug die Production an Kupfer in den Fabrikdistricten am Tyne ungefähr 82,000 Ctr.; davon gingen 5600 Ctr. als Kupfersulfat in den Handel. Der Werth dieser Production belief sich auf 340,000 £. Im Jahre 1870 war die Kupfererzeugung eine noch weit bedeutendere.

Der Verbrauch an Pyriten in den Schwefelsäurefabriken des Vereinigten Königreiches machte im Jahr

462 Wagner: Ueber die Kupfergewinnung in den

1869 beinahe das Quantum von 400,000 Tonnen aus. Es wurden nämlich

a. importirt:

aus Norwegen	69,091 Tonnen
„ Holland	19,983 „
„ Portugal	140,805 „
„ Spanien	99,648 „
„ anderen Ländern	2,420 „
	<hr/>
	319,947 Tonnen;

b. producirt:

in Irland	56,291 Tonnen
in Cornwall und anderen Districten	19,658 „
	<hr/>
	895,898 Tonnen.

Von diesem Quantum waren 265,458 Tonnen kupferhaltiger Pyrit; davon wurden eingeführt:

aus Norwegen	25,000 Tonnen
„ Portugal	140,805 „
„ Spanien	99,648 „
	<hr/>
	265,458 Tonnen.

So beträchtlich der Import an Schwefelkies im Jahr 1869 war, so wird er doch durch den des Jahres 1870 bei weitem übertroffen. In dem genannten Jahre entzifferte sich nämlich die Einfuhr auf 400,000 Tonnen. Es liegt auf der Hand, dass vorstehende Thatsache von grossem Einfluss auf die Entwicklung der britischen Sodafabrikation sein muss. Die Darstellung von Kupfer und die Bereitung von Soda sind nun zwei Industriezweige geworden, die in steter Abhängigkeit von einander stehen. Durch die Errichtung von Kupferwerken in den Fabrikdistricten am Tyne ist der Einfuhr von Pyriten wesentlich Vorschub geleistet und der Preis des Schwefels zur Sodafabrikation beträchtlich verringert worden. In der That ist der Schwefel seit 1865 um 40 p.C. im Werth gesunken.

Das Verfahren der Extraction des Kupfers aus den spanischen Pyriten ist im Wesentlichen Folgendes: Zunächst wird durch Rösten in zweckmässig construirten Oefen, wie in dem Gerstenhöfer'schen Schütt- oder Röstofen, der Schwefel so vollständig wie möglich in Form

von schwefliger Säure entfernt, welche, in Schwefelsäure übergeführt, zur Fabrikation von Sulfat und Soda dient. In den Röstrückständen der englischen Sodafabriken finden sich im Durchschnitt neben 4 p.C. Schwefel 3 bis 5 p.C. Kupfer, 4 p.C. Kieselerde und kleine Mengen von Silber und Blei; der Rest ist Eisenoxyd. In den französischen, seit Kurzem deutschen Fabriken des Ober-Elsass, in denen man Kiese aus den Gruben von Saint-Bel (Lyon) verarbeitet, bestehen die Brände aus 8,5 p.C. Eisenmonosulfuret und 71,5 p.C. Eisenoxyd.

Die Verarbeitung der Röstrückstände geschieht in den Kupferwerken nach Henderson's Process. Zu dem Ende werden die Brände mit 10 bis 20 p.C. Kochsalz in mässig erwärmten Muffelöfen geröstet. Dadurch wird das Kupfer der Rückstände in wasserlösliche und flüchtige Chlor-kupferverbindungen übergeführt. Die ersteren werden durch Auslaugen des Röstgutes und die letzteren in einem mit Koke gefüllten Condensator, der mit Salzsäure beschickt ist, gewonnen. Aus der kupferhaltigen Flüssigkeit fällt man das Kupfer mit Hülfe von Eisenabfällen oder von Eisenschwamm, welchen man aus dem Eisenoxyd der Rückstände durch Reduction derselben mittelst Kohle in einem Muffelofen erhält. Das gefällte Kupfer wird sorgfältig gewaschen, dann getrocknet und in einem Flammenofen auf Rohkupfer (pimple copper) verschmolzen. Letzteres wird durch nochmaliges Schmelzen unter Mitwirkung eines Luftstromes in ein reineres Rohkupfer (blister copper) übergeführt, das zuletzt durch Raffination in Barrenkupfer (cake or ingot copper) umgewandelt wird.

Der vom Auslaugen in den Bottichen bleibende Rückstand ist fast reines Eisenoxyd und dient in den Puddelöfen und Blauöfen als reines Eisenerz. Die Analyse der Rückstände ergab in 100 Theilen:

Eisenoxyd	90,00
Kieselerde	6,08
Wasser etc.	4,00
	<hr/> 100,08.

464 Kolbe: Chemischer Rückblick auf das Jahr 1871.

Bis auf die neueste Zeit liess man das Silber und das Blei in den Kiesbränden unberücksichtigt; in jüngster Zeit ist es jedoch dem Metallurgen F. Claudet in London gelungen, wenigstens das in den Röstrückständen enthaltene Silber ökonomisch vortheilhaft zu gewinnen. Nach dem patentirten Verfahren des Genannten wird das Silber, welches in der Lauge in Form von Chlorsilber-Chlornatrium sich befindet, vor der Fällung des Kupfers in Gestalt von Silberjodid abgeschieden. Der Niederschlag enthält ausser Jodsilber Kupferchlorür und Kupferoxychlorid, ferner geringe Mengen von Blei und basischem Eisenoxysalz; man behandelt ihn mit Salzsäure, um die Kupferverbindungen zu lösen, und erhitzt ihn hierauf mit Wasser und metallischem Zink, wodurch metallisches Silber sich ausscheidet und lösliches Jodzink sich bildet, welches zum Fällen neuer Silbermengen dient. Das Jod findet somit immer von Neuem wieder Verwendung. Das beim Erhitzen der Röstrückstände mit Kochsalz sich bildende Natriumsulfat blieb bisher unbenutzt, doch geht man gegenwärtig damit um, es aus den entkupferten und entsilberten Laugen zu gewinnen.

Chemischer Rückblick auf das Jahr 1871.

Die schweren politischen Stürme des Jahres 1870—71 haben in dem regen wissenschaftlichen chemischen Leben und Streben in Deutschland keine Unterbrechung, kaum eine vorübergehende Störung bewirkt, und es ist eine allseitig erfreuliche Wahrnehmung, dass auch in dem tief gebeugten Frankreich die Chemiker ihre Arbeiten mit neuem Eifer wieder aufgenommen haben, wovon die Comptes rendus aus der letzten Hälfte des verflossenen

Jahres Zeugniß geben. Hoffen wir, dass die allen Nationen gemeinsamen Cultur-Interessen für die durch den letzten Krieg vielfach zerrissenen Fäden zwischen Deutschland und Frankreich neue dauerhaftere Anknüpfungspunkte bilden. Jedermann in Deutschland wird solche Annäherung freudig begrüßen, und sobald unsere Nachbarn sich daran gewöhnt haben werden, wie auf politischem so auch auf wissenschaftlichem Gebiete keinerlei Superiorität mehr zu beanspruchen, reichen wir unsererseits gern dazu die Hände.

Nach dem Vorbilde der schon länger als 20 Jahre bestehenden Londoner und der vor vier Jahren gegründeten Berliner chemischen Gesellschaft, welche letztere sonderbarer Weise sich „Deutsche“ chemische Gesellschaft nennt, hat sich auch in Russland und im verflossenen Jahre in Italien je eine chemische Gesellschaft constituirt, und damit ist in beiden Ländern ein neues, regeres chemisches Leben eingezogen. Von den während des letzten Jahres in der italienischen chemischen Zeitung veröffentlichten Arbeiten sind mehrere auch in dieses Journal aufgenommen.

In einigem Contraste zu dem Aufblühen der Chemie in den eben genannten Ländern steht die bedauerliche Erscheinung, dass in England, ungeachtet es eine grosse Zahl hervorragender Chemiker besitzt, die wissenschaftliche Productivität derselben in starkem Rückschritt begriffen ist. Das sprechendste Zeugniß hiervon giebt die englische chemische Zeitschrift, das „Journal of the Chemical Society of London“. Während dieselbe noch vor wenigen Jahren monatlich eine nicht geringe Anzahl interessanter neuer chemischer Experimental-Untersuchungen brachte, sind davon im letzten Jahre schon mehrere Monatshefte nach einander erschienen, ohne eine einzige Originalabhandlung zu enthalten.

Wer die englischen Zustände kennt, und in die Unterrichts-Verhältnisse Englands einen Blick gethan hat,

466 Kölbe: Chemischer Rückblick auf das Jahr 1871.

wird den Chemikern dieses Landes wegen jenes Mangels an Productivität sicherlich keinen Vorwurf machen, sondern die Schuld davon auf die dortige Regierung und die Vorstände der Unterrichtsanstalten werfen, welche noch nicht begriffen haben, dass die Professuren, wenn die Inhaber derselben, wie es ihre eigentliche Aufgabe ist, der Verbreitung und Förderung der Wissenschaft leben sollen, so reichlich dotirt sein müssen, dass die Professoren nicht gezwungen sind, durch ihrer Berufsthätigkeit fremde, anderweitige Arbeiten sich eine erquickliche Existenz zu schaffen.

Schwere Verluste hat die Chemie im verflossenen Jahre durch den Tod dreier hervorragender Männer erlitten.

Am 11. Januar starb zu Hannover Georg Staedeler, nachdem er aus Gesundheitsrücksichten kurz zuvor seine Professur an dem Polytechnikum in Zürich niedergelegt hatte. Er war am 25. März 1821 in Hannover geboren, studirte in Göttingen unter Wöhler Chemie, promovirte daselbst 1846, habilitirte sich ebenda 1849 und übernahm 1853 die Professur der allgemeinen Chemie in Zürich, zuerst an der Universität, zwei Jahre später am dasigen Polytechnikum, welche er bis zum Herbst 1870 inne hatte. Er zog sich dann nach Hannover zurück, um dort ungestört und mit Musse im Privatlaboratorium seinen wissenschaftlichen Arbeiten zu leben, erlag aber schon nach einem Vierteljahre seinem langjährigen Brustleiden.

Drei Vierteljahre später machte der Tod der fruchtbaren Thätigkeit eines andern deutschen Chemikers ein Ende. Am 7. November starb zu Würzburg Adolf Strecker, geboren am 21. October 1822 in Darmstadt. Strecker studirte Chemie in Giessen unter Liebig zu der Zeit, wo dessen weltberühmte chemische Schule in höchster Blüthe stand. Er promovirte daselbst 1842, bekleidete dann kurze Zeit die Stelle eines Lehrers der Naturwissenschaften an der Realschule zu Darmstadt, um

als Assistent von Liebig bald wieder nach Giessen zurückzukehren, wo er sich 1849 als Privatdocent für Chemie habilitirte. Zwei Jahre später, im Sommer 1851, folgte er einem ehrenvollen Rufe als ordentlicher Professor der Chemie an die Universität zu Christiania, wo er neun Jahre lang segensreich wirkte. Im Jahre 1860 kehrte er, als Nachfolger von Gmelin an die Universität Tübingen berufen, nach Deutschland zurück. Nachdem er hier zehn Jahre lang unausgesetzt in fruchtbringender Thätigkeit als Lehrer und Gelehrter gewirkt, siedelte er 1870 als Nachfolger von Scherer nach Würzburg über. Fast schien es, als übe diese Ortsveränderung einen recht günstigen Einfluss auf seinen seit mehreren Jahren angegriffenen Gesundheitszustand; aber schon nach anderthalb Jahren und nach kurzem Krankenlager erreichte ihn, der chemischen Welt ganz unerwartet, der Tod.

Es erscheint überflüssig, in diesem Journal die bekannten hervorragenden wissenschaftlichen Leistungen und Verdienste Städelers und Strecker's aufzuzählen. Der fleissige Leser chemischer Journale wird demnächst es noch recht empfindlich gewahr werden, was wir an jenen Männern verloren haben, wenn wir an der gewohnten Stelle und in gewohnter häufiger Wiederkehr die gediegenen zahlreichen Arbeiten vermissen, welche sie und ihre Schüler mit echt deutschem unverdrossenen Fleisse geschafft und in unseren Journalen veröffentlicht haben.

Der Liebig'sche chemische Jahresbericht, dessen Bearbeitung und Redaction in den letzten Jahren von Strecker übernommen war, wird dem Vernehmen nach von den Herren Engelhardt und Zincke in Bonn fortgesetzt werden. — Wer Strecker's vortreffliches kurzes Lehrbuch der anorganischen und organischen Chemie in neuer Auflage herausgegeben wird, darüber verlautet zur Zeit noch Nichts.

Der von Städeler verfasste vorzügliche Leitfaden für die qualitative chemische Analyse ist vom Unter-

468 Kolbe: Chemischer Rückblick auf das Jahr 1871.

zeichneten in neuer Auflage bearbeitet worden, und wird ebenfalls den chemischen Laboratorien erhalten bleiben.

Der Dritte, dessen Tod die chemische Welt betrauert, ist der französische Chemiker Payen. — Anselme Payen war im Jahre 1795 am 17. Januar zu Paris geboren. Ueber seinen Studiengang und seinen Lebenslauf ist wenig bekannt. Ein grosser Theil seiner vortrefflichen Arbeiten über Zucker, Stärke und verwandte Gegenstände stammt aus der Zeit, wo er zu Vaugirard einer Rübenzuckerfabrik vorstand. Später wurde er Dirigent einer anderen chemischen Fabrik, noch später Professor der industriellen Chemie an der Ecole des arts et métiers zu Paris. Seit 1842 war er Mitglied der Pariser Akademie der Wissenschaften. Payen starb, 76 Jahre alt, am 24. Mai zu Paris.

Im September dieses Jahres tagte die deutsche Naturforscher-Versammlung zu Rostock und beschloss, dass die nächste Zusammenkunft in Leipzig Statt finden solle, wo funfzig Jahre zuvor (1822) die deutschen Naturforscher zum ersten Male sich vereinigt haben. Möge diese Semisäcularfeier einer besonders regen Theilnahme bei den Chemikern sowohl des In- als des Auslandes sich erfreuen, überhaupt recht zahlreich besucht werden; möchten insbesondere unsere drei deutschen chemischen Koryphäen: Liebig, Wöhler und Bunsen diese nächste Versammlung durch ihre Anwesenheit auszeichnen.

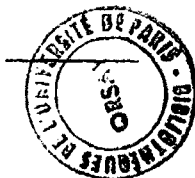
Leipzig, den 31. December 1871.

H. Kolbe.



Berichtigungen zu Bd. 3 und 4.

- Bd. 3, S. 139, Z. 4 v. o. *ist zu setzen*: Schwefelkalium, *statt*: Schwefelnatrium.
- S. 296, Z. 5 v. u. *ist zu setzen*: Vermehrung, *statt*: Verminderung.
- Bd. 4, S. 20, Z. 16 v. o. *ist zu setzen*: Freiberg, *statt*: Freiburg.
- S. 21, Z. 11 v. o. *ist zu setzen*: trocknen, *statt*: trocknem.
- S. 21, Z. 19 v. o. *ist zu setzen*: Polysulfuret, *statt*: Polysulfurat.
- S. 21, Z. 2 v. u. *ist zu setzen*: Schwefelwasserstoffgas, *statt*: Schwefelstoffgas.
- S. 22, Z. 12 v. o. *ist zu setzen*: Stich, *statt*: Strich.
- S. 23, Z. 11 v. u. *ist zu setzen*: umgewandelt, *statt*: umgewangelt.
- S. 27, Z. 8 v. o. *ist zu setzen*: dass, *statt*: das.
- S. 27, Z. 14 v. u. *ist zu setzen*: $(S^{VI}S_3'')$ $\left\{ \begin{array}{l} S''K \\ S''K \end{array} \right.$, *statt*:
 $(S^{VI}OS'')$ $\left\{ \begin{array}{l} S''K \\ S''K \end{array} \right.$.
- S. 29, Z. 8 v. o. *ist zu setzen*: $6 KHO + S^{VI}S_3''$, *statt*:
 $6 KO + SH^{VI}S_3''$.
- S. 127, Z. 16 v. u. *ist zu setzen*: Pisati, *statt*: Pisali.
- S. 340, Z. 12. v. o. *ist zu setzen*: Schwefelzinn wurde in Zinnoxid übergeführt, und das Gewicht der letzteren stimmte, *statt*: Schwefelzinn stimmte.
- S. 343, Z. 2 v. u. *ist zu setzen*: Krystalle, *statt*: Schmelzen.





Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1871.

Journal für praktische Chemie.

Neue Folge

Band 3 und 4.

Sachregister.

A.

- Acetylen, über A. und Allylen von Carstanjen 4, 419.
- Acetylenkupfer, über die Einwirkung von Aethylenjodür auf dasselbe von Carstanjen und Schertel 4, 47.
- Aethylbrucinpentajodid (Jörgensen) 3, 164.
- Aethylbrucintrijodid (Jörgensen) 3, 163.
- Aethylchinintrijodid (Jörgensen) 3, 146.
- Aethylchinonintrijodid (Jörgensen) 3, 152.
- Aethylacetsäure und Abkömmlinge derselben von Geuther 3, 431.
- Aethylenjodür, über Einwirkung desselben auf Acetylenkupfer von Carstanjen und Schertel 4, 47.
- Aethylstrychnintrijodid (Jörgensen) 3, 158.
- Albumin, neue Derivate desselben von Loew 3, 180.
- Aldehyd, zweifach gechlortes, über die Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf dasselbe von Paternò und Pisati 4, 175.
- Allylbrucinpentajodid (Jörgensen) 3, 174.
- Allylbrucintrijodid (Jörgensen) 3, 173.
- Allylbrucinverbindungen (Jörgensen) 3, 171.
- Allylen, über A. und Acetylen von Carstanjen 4, 419.
- Ameisensäure, nascorende, Synthese durch dieselbe von Carstanjen und Schertel 4, 51.
- Ameisensäure, über Umwandlung derselben in Methylalkohol von Lieben und Rossi 4, 31.
- Amidhaltige Körper, Einwirkung des unterbromigsauren Natrons auf dieselben (Hüfner) 3, 17.
- Amidoessigsäures Phenol von Prevost 4, 379.
- Ammoniakbestimmung, Beitrag zur A. in Brunnen- und Fluss-

- wässern mittelst des Nessler'schen Reagens von Schürmann 4, 374.
- Amylalkohol, über den normalen A. von Lieben und Rossi 3, 459.
- Amylbrucinhexajodid (Jörgensen) 3, 170.
- Amylbrucintrijodid (Jörgensen) 3, 169.
- Amylbrucinverbindungen (Jörgensen) 3, 167.
- Amylstrychninpentajodid (Jörgensen) 3, 159.
- Amylstrychnintrijodid (Jörgensen) 3, 159.
- Anilin, über die Einwirkung von Chlorschwefel auf A. bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff von Claus und Krall 3, 240.
- Antimonsäurehydrat, über die Zusammensetzung des A. (Geuther) 4, 438.
- Anthracen, über einige Abkömmlinge desselben von Perkin 3, 320.
- Anthrachinon, über einige Stickstoffverbindungen desselben von Boettger und Petersen 4, 324.
- Asparaginsäure, über die Verbreitung derselben unter den Zersetzungsproducten der Proteinstoffe von Ritthausen und Kreuzler 3, 312.
- Atmosphärische Niederschläge, Beitrag zur Chemie derselben mit besonderer Berücksichtigung ihres Gehaltes an Salpetersäure (Goppelsroeder) 4, 139.
- Atropinpentajodid (Jörgensen) 3, 330.
- Atropintrijodid (Jörgensen) 3, 329.

B.

- Bemerkungen zu Heintz's Abhandlung über die Constitution der Diglycolsäure etc. von Kolbe 3, 73.
- Benzoesäureäther, über die Einwirkung von Natriumalkoholat auf B. (Geuther) 4, 446.
- Berberintrijodid (Jörgensen) 3, 331.

- Bernsteinsäure, Umwandlung derselben in den entsprechenden zweiatomigen Alkohol von A. Saytzeff 3, 427.
- Bismuthit von St. José in Brasilien (v. Kobell) 3, 439.
- Brom, Einwirkung des Lichtes auf dasselbe von Budde 4, 281.
- Bromäthylenstrychnintrijodid (Jörgensen) 3, 158.
- Bromkohlenstoff, vierfach von Bolas und Groves 4, 388.
- Brucindijodid (Jörgensen) 3, 160.
- Brucintrijodid (Jörgensen) 3, 159.

C.

- Calciumspectrum, über das C. von Blochmann 4, 282.
- Capronsäure, über die normale C. von Lieben u. Rossi, 3, 459.
- Capronsäures Kupferoxyd (Freund) 3, 233; — Zinkoxyd (Freund) 3, 232.
- Carboxamidobenzoesäure-Aethyläther von Griess 4, 292.
- Chemischer Rückblick auf das Jahr 1871 von Kolbe 4, 464.
- Chemische Ungefahr und Unsitte von Kolbe 4, 399 und 404.
- Chinaalkaloide, Einwirkung von Wasserstoffsäuren auf dieselben von Zorn 4, 44.
- Chlor, Einwirkung des Lichtes auf dasselbe von Budde 4, 281.
- Chloracetone von Glutz und Fischer 4, 52.
- Chloracetyl, Umwandlung desselben in Aethylalkohol (Saytzeff) 3, 79.
- Chloracetyl, über einfach gechlortes, von Wolters 4, 57.
- Chlorbenzoyl, über die Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf dasselbe von Weddige 4, 59.
- Chlorcitramalsäure, über die rationelle Zusammensetzung derselben von Kolbe 4, 322.
- Chlorkohlenstoffe, neue Derivate derselben von Hoch und Kolbe 4, 60.
- Chlornatriumkrystalle, abnorme (v. Kobell) 3, 471.
- Chlorpropionyl, Umwandlung desselben in normalen Propylalkohol (Saytzeff) 3, 80.

- Chlorschwefel, über die Einwirkung von Ch. auf Anilin bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff von Claus und Krall 3, 240 u. 256.
 Chromverbindungen, über einige, von Heintze 4, 58. — Zur Kenntniss einiger Chromv. von Heintze 4, 211.
 Cinchoninrijodid (Jörgensen) 3, 147.
 Citronensäure, Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf C. von Mercadante 3, 356.
 Cyanacetone von Glutz und Fischer 4, 52.
 Cyanoform von Pfankuch 4, 38.

D.

- Diäthyldiacetsäure-Amid (Geuther) 3, 450.
 Diglycolsäure, Di- und Triglycolamidsäure, zur Geschichte der Erkenntnis der Constitution derselben von W. Heintz 3, 69.
 Diglycolsäure, Di- und Triglycolamidsäure, noch ein Wort über die Constitution derselben von Heintz 3, 120.
 Diglycolsäure und Glycolamidsäuren, über die Constitution derselben von Claus 3, 123.
 Dissociations-Erscheinungen wässriger Lösungen von Eisenchlorid von Kreeke 3, 236.

E.

- Eisenoxydhydrat, Untersuchungen über E. von Brescius 3, 272.
 Eiweiss, über die Zersetzung desselben durch übermangansaures Kali von Tappeiner 4, 408.
 Elektrocapillare (chemosmotische) Erscheinungen von Loew 4, 271.
 Elektrolyse des essigsauren Kalis, Produkte derselben von Kempf und Kolbe 4, 46.
 Elektrolyse der Itaconsäure von Aarland und Carstanjen 4, 376.
 Erklärung von Kolbe 4, 427.

F.

- Fettsäuren, Verfahren, dieselben in die entsprechenden Alkohole umzuwandeln von A. Saytzeff 3, 76.
 Fünffach-Chlorphosphor, Einwirkung desselben auf das zweifach gechlorte Aldehyd von Paternò und Pisati 4, 175.

G.

- Gährung, über die Produkte der sauren G. von Weizenkleie von Freund 3, 224.
 Gasabsorptions- und Gaswasch-Apparat von Fleck 3, 349.
 Gepaarte Verbindungen des fünfatomigen Stickstoffs von Blomstrand 3, 186.
 Glasflüsse, über die aus G. kristallisirenden Zinn- und Titanverbindungen von Wunder 4, 339.
 Glutaminsäure, über die Verbreitung derselben unter den Zersetzungsprodukten der Protein-stoffe, von Ritthausen und Kreuzler 3, 314.

H.

- Harnstoff, Bestimmung desselben (Hüfner) 3, 1.
 Harz, über ein fossiles, vielleicht der Bernsteinflora angehöriges H. von Spigatis 4, 171.
 Heizung des Leipziger Laboratoriums (Kolbe) 3, 32.
 Hildesheimer Silberfund, chemische Veränderungen an demselben von Schertel 3, 317.
 Hygienisch-chemische Untersuchungsmethoden von Fleck 4, 364.
 Hypochlorit (Frenzel) 4, 355.

I.

- Igasurin (Jörgensen) 3, 175.
 Iminium und Niobium, fortgesetzte Untersuchungen über die Verbindungen derselben von Hermann 3, 373.

Ilmenium, Untersuchungen über dasselbe und einige seiner Verbindungen von Hermann 4, 178.
 Indigo, Beziehungen zwischen dem spec. Gewicht und dem Farbstoffgehalt des I. von Leuchs 4, 349.
 Jodbutyl, Verhalten des normalen J. gegen alkoholische Kalilauge von A. und M. Saytzeff 3, 88.
 Jodchromsaures Kali von Guyot 4, 93.
 Itaconsäure, zur Elektrolyse derselben von Aarland und Carstanjen 4, 376.

K.

Kali, Trennung desselben von Natron von Schloesing 4, 429.
 Kaliumpalladium-Sulfopalladat und Halb-Schwefelpalladium (Schneider) 3, 110.
 Kieselerde, Constitution derselben (v. Kobell) 3, 467.
 Kobaltultramarin, Beitrag zur Kenntniss von der Entstehung der Körperfarbe von Stein 3, 428.
 Körperfarben, zur Theorie derselben von Stein 4, 276.
 Kohlenoxycyanid, über die Darstellung eines K. von Gintl 4, 362.
 Kohlenoxydcyanür, Versuch zur Darstellung desselben von Carstanjen und Schertel 4, 49.
 Kohlenoxysulfid, muthmaassliche Existenz zweier K. von Kolbe 4, 381.
 Kohlenwasserstoffe, neue Bildungsweisen derselben von Pfankuch 4, 35.
 Kupfergewinnung, über die K. in den Fabrikdistricten von Newcastle am Tyne von Wagner 4, 459.

L.

Laboratoriums-Einrichtungen von Kolbe 3, 28.
 Leucin aus Pflanzenproteinstoffen von Ritthausen und Kreuzler 3, 307.
 Leucin, Verhalten desselben zu den Nitraten des Quecksilbers (Ritthausen und Kreuzler) 3, 311.

Leucin, Verbrennung desselben mit Natronkalk (Ritthausen und Kreuzler) 3, 310.
 Leucin-Kupferoxyd (Ritthausen und Kreuzler) 3, 312.
 Licht, Einwirkung desselben auf Chlor und Brom von Budde 4, 231.
 Lithionhaltige Mineralien, Verhalten derselben vor dem Spectroskop von v. Kobell 3, 176.
 Lithiophorit (Frenzel) 4, 353.

M.

Maassanalytische Bestimmung des Eisenoxyd mittelst Jodkalium von Schwarzer 3, 139.
 Magnesia, Trennung derselben von Kali und Natron von Scheerer 3, 476.
 Marcellin (v. Kobell) 3, 467.
 Methylbrucinpentajodid (Jørgensen) 3, 162.
 Methylbrucintrijodid (Jørgensen) 3, 162.
 Methylehinintrijodid (Jørgensen) 3, 145.
 Methylohinidintrijodid (Jørgensen) 3, 153.
 Methyleinchonidintrijodid (Jørgensen) 3, 155.
 Methyleinchonintrijodid (Jørgensen) 3, 151.
 Methylstrychnintrijodid (Jørgensen) 3, 157.
 Mineralogisches von Frenzel 4, 227 und 353.
 Mittheilungen, chemische von Geuther 4, 435.
 Mittheilungen von Goppelsroeder 4, 139.
 Moden der modernen Chemie von Kolbe 4, 241.
 Monoamine, sekundäre, Bildung derselben durch die Einwirkung der Basen von der Formel $C_n H_{(2n-7)} H_2 N$ auf chlorwasserstoffsäures Naphtylamin von Girard und Vogt 4, 286.
 Monobenzylharnstoff von Jannizaro 4, 32.
 Monochlorcitramalsäure, über die Entstehung und Eigenschaften derselben von Gottlieb 4, 308.

Monochloressigsäures Phenol von Prevost 4, 379.
Monzonit eine neue Mineralspecies von v. Kobell 3, 465.

N.

α Naphtylcarbonsäure, Oxydation derselben von Carstanjen und Schertel 4, 49.
Natriumalkoholat, über die Einwirkung von N. auf Benzoësäureäther (Geuther) 4, 445.
Niobminerale, über die Zusammensetzung derselben von Hermann 3, 373 und 4, 191.
Nitrosodiäthylin, zur Kenntniss des N. (Geuther) 4, 435.

P.

Palladium, über die reducirenden Wirkungen des vom P. absorbirten Wasserstoffgases von Kolbe 4, 418.
Phenol, monochloressigsäures und amidoessigsäures Ph. von Prevost 4, 379.
Phenol, Synthese eines neuen P. von Paternò 4, 458.
Phenylendiamin, über ein neues Ph. von Griess 3, 143.
Phosphate und ähnliche Verbindungen, Verhalten der schwefeligen Säure zu denselben von Gerland 4, 97.
Phosphorchlorür, über die Zersetzung des Ph. durch Wasser (Geuther) 4, 440.
Phosphorchlorür, über die Einwirkung von P. auf Anhydride und Chloride von Michaelis 4, 449.
Piperintrijodid (Jørgensen) 3, 328.
Platinverbindungen, über eine neue Classe derselben von Schützenberger 4, 159.
Propylalkohol, Synthese des normalen P. ausgehend vom Aethylalkohol von Rossi 3, 455.
Pucherit (Frenzel) 4, 227, Nachtrag von Demselben 4, 361.

Q.

Quartenylsäure (Geuther) 3, 441.

R.

Reflector, Anwendung desselben bei Spectraluntersuchungen von Fleck 3, 352.
Rosolsäure von H. Fresenius 3, 477.
Rückblick auf das Jahr 1871 von Kolbe 4, 464.

S.

Salpetersäure, über eine Verbindung der S. mit Schwefelsäure von Weber 3, 366.
Salpetersäure, Bestimmungen des S.-Gehaltes in Regenwasser, Quell-, Fluss- und Seewässern von Goppelsroeder 4, 383.
Salpetersäure in Nitratform, periodische Bestimmungen des Gehaltes verschiedener Wasserquellen Basels an S. (Goppelsroeder) 4, 154.
Salpetersäure, nachträgliche Bemerkungen zur Bestimmung derselben nach der verbesserten Marx'schen Methode (Goppelsroeder) 4, 155.
Salpetrige Säure, Beitrag zur Kenntniss derselben von Hasenbach 4, 1.
Salzwürfel, über die Bildung durchsichtiger dem Steinsalze ähnlicher S. von Buchner 3, 259.
Schwefeläthyle von Müller 4, 39.
Schwefelbestimmung im Thonerdeultramarin von Stein 4, 281.
Schwefelbromkohlenstoff (Bolas u. Groves) 4, 395.
Schwefelmetalle, über Zersetzung der löslichen Sch. durch Wasser von Kolbe 4, 412.
Schwefelsäure, über eine Verbindung der Sch. mit Salpetersäure von Weber 3, 366.
Schwefelsalze, über neue Sch. von Schneider 3, 103.
Schwefelverbindungen von Drechsel 4, 20.
Schwefelwasserstoff-Vorrichtung im Leipziger Laboratorium (Kolbe) 3, 35.
Schwefelwismuth, Verhalten desselben zu Jodkalium vor dem Löthrohr (v. Kobell) 3, 469.

- Schweflige Säure, Verhalten derselben zu Phosphaten und ähnlichen Verbindungen von Gerland 4, 97.
- Selensulfür, Darstellung und Eigenschaften eines S. von Ditte 4, 289.
- Silicium, über die Chloride und Oxychloride desselben von Troost und Hautefeuille 4, 298.
- Spectraluntersuchungen, Anwendung eines Reflectors bei Sp. von Fleck 3, 352.
- Steinkohlen, über die darin eingeschlossenen Gase von v. Meyer 4, 42.
- Stickstoffverbindungen, über einige St. des Anthrachinons von Boettger und Petersen 4, 324.
- Structurformeln, über die St. und die Lehre von der Bindung der Atome von Kolbe 3, 127.
- Structurformeln von Claus 3, 266.
- Strychnintrijodid (Jörgensen) 3, 156.
- Strychnosbasen, Superjodide der St. (Jörgensen) 3, 156.
- Sulföform von Pfankuch 4, 38.
- Superjodide der Strychnosbasen (Jörgensen) 3, 156.
- Superjodide, über die S. der Alkaloide von Jörgensen 3, 145 und 323.
- Superjodide synthetisch gebildeter Basen (Jörgensen) 3, 334.
- Synthesen durch nascirende Ameisensäure von Carstanjen und Schertel 4, 51.
- Synthese eines neuen Phenols von Paternò 4, 458.
- T.**
- Tabelle über den Gehalt einer wässrigen Lösung von neutralem wolframsauren Natron von Franz 4, 238.
- Tetraäthylammoniumwismuthbromid (Jörgensen) 3, 341.
- Tetraäthylammoniumwismuthchlorid (Jörgensen) 3, 344.
- Tetraäthylammoniumwismuthjodid (Jörgensen) 3, 339.
- Tetraäthylarsoniumtrijodid (Jörgensen) 3, 335.
- Tetraäthylarsoniumwismuthbromid (Jörgensen) 3, 342.
- Tetraäthylarsoniumwismuthchlorid (Jörgensen) 3, 346.
- Tetraäthylarsoniumwismuthjodid (Jörgensen) 3, 340.
- Tetraäthylstiboniumtrijodid (Jörgensen) 3, 337.
- Tetraäthylstiboniumwismuthbromid (Jörgensen) 3, 342.
- Tetraäthylstiboniumwismuthchlorid (Jörgensen) 3, 347.
- Tetraäthylstiboniumwismuthjodchlorid (Jörgensen) 3, 347.
- Tetraäthylstiboniumwismuthjodid (Jörgensen) 3, 340.
- Tetraäthylstiboniumwismuthjodobromid (Jörgensen) 3, 343.
- Tetracrylsäure (Geuther) 3, 446.
- Thallium, Auffinden desselben im Sphalerit von v. Kobell 3, 176.
- Theobromintetrajodid (Jörgensen) 3, 332.
- Theorie, zur Th. der Körperfarben von Stein 4, 276.
- Thonerdeultramarin, Schwefelbestimmung desselben von Stein 4, 281.
- Titanverbindungen, über die aus Glasflüssen krystallisirenden T. von Wunder 4, 339.
- Traubenzucker, über Zersetzen desselben durch Kupferoxyd in alkalischer Lösung von Claus 4, 63.
- Trennung von Kali und Natron von Schloesing 4, 429.
- Triäthylsulfinsuperjodid (Jörgensen) 3, 338.
- Thymochinon, Einwirkung von Brom auf Th. (Carstanjen) 3, 55.
- Thymol, chinonartige Abkömmlinge desselben von Carstanjen 3, 50.
- Constitution derselben 3, 60.
- U.**
- Ueberchlorsaures Ammon, Darstellung desselben (Schloesing) 4, 433.

Ultramarin, Constitution desselben von Stein 3, 88.

Ultramarinbildung, über die vermeintliche Unfähigkeit des Kali zur U. von Stein 3, 137.

Ungebühr und Unsitte, chemische U. von Kolbe 4, 399 und 404.

Unerbromigsaurer Natron, Anwendung desselben als Reagens von Hüfner 3, 1.

Untersalpetersäure, Beitrag zur Kenntniss derselben von Hasenbach 4, 1.

Uramidobenzoësäure - Aethyläther von Griess 4, 292.

V.

Valeriansäure, über die normale V. von Lieben und Rossi 3, 358.

Ventilationsvorrichtung des Leipziger Laboratoriums (Kolbe) 3, 28.

Vierfach-Bromkohlenstoff von Bolas und Groves 4, 388.

W.

Wasserstoffgas, über die reducirenden Wirkungen des vom Palladium absorbirten W. von Kolbe 4, 418.

Wolframsaurer Natron, neutrales, Tabelle über den Gehalt einer wässrigen Lösung desselben von Franz 4, 233.

Z.

Zersetzung der löslichen Schwefelmetalle durch Wasser von Kolbe 4, 412.

Zinn, Beobachtungen bei der Analyse verschiedener im Handel vorkommender Zinnarten von Scheerer 3, 472.

Zinnverbindungen, über die aus Glasflüssen krystallisirenden Z. von Wunder 4, 389.

Zurückweisung, von Barth 4, 427.





Autorenregister.

A.

Aarland, G. und Carstanjen, E., zur Elektrolyse der Itaconsäure 4, 376.

B.

Barth, J. A., Zurückweisung (Brief an die Pariser Akademie der Wissenschaften) 4, 429.

Blochmann, R., über das Calciumspectrum 4, 282.

Blomstrand, C. W., zur Kenntniss der gepaarten Verbindungen des fünfatomigen Stickstoffs 3, 186.

Boettger, R., und Petersen, Th., über einige Stickstoffverbindungen des Anthrachinons 4, 324.

Bolas, Th., und Groves, Ch., über Vierfach-Bromkohlenstoff 4, 888.

Brescius, E., Untersuchungen über Eisenoxydhydrat 3, 272.

Buchner, L. A., über die Bildung durchsichtiger, dem Steinsalze ähnlicher Salzwürfel 3, 259.

Budde, E., über die Einwirkung des Lichtes auf Chlor und Brom 4, 231.

C.

Cannizaro, S., über den Monobenzylharnstoff 4, 32.

Carstanjen, E., über chinonartige Abkömmlinge des Thymols 3, 50.
— über Acetylen und Allylen 4, 419.

Carstanjen, E., und Aarland, G., vgl. Aarland u. Carstanjen.
Carstanjen, E., und Schertel, A., über die Einwirkung von Aethylenjodür auf Acetylenkupfer 4, 47.
— Versuche zur Darstellung eines

Kohlenoxycyanürs 4, 49.
— Oxydation der α Naphthylcarbon-säure 4, 49.

— Synthesen durch nascirende Ameisensäure 4, 51.

Claus, Ad., über die chemische Constitution der Diglycolsäure und der Glycolamidsäuren 3, 123.

— Nachschrift über die Einwirkung von Chlorschwefel auf Anilin 3, 256.

— über Strukturformeln 3, 266.

— über die Zersetzung des Traubenzuckers durch Kupferoxyd in alkalischer Lösung 4, 63.

Claus, Ad., und Krall, W., über die Einwirkung von Chlorschwefel auf Anilin bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff 3, 240.

D.

Ditte, A., Darstellung und Eigenschaften eines Selenulfirs 4, 289.

Drechsel, E., über Schwefelverbindungen 4, 20.

F.

Fischer, E., und Glutz, L., vgl. Glutz und Fischer.

- Fleck, H., über die Anwendung eines Reflectors bei Spectraluntersuchungen 3, 352.
 — über einen einfachen Gasabsorptions- und Gaswaschapparat 3, 349.
 — Nachweisung und Bestimmung organischer Stoffe im Wasser 4, 364.
- Franz, B., Tabelle über den Gehalt einer wässrigen Lösung von neutralem wolframsauren Natron 4, 298.
- Frenzel, A., Mineralogisches: Pucherit 4, 227.
 — Mineralogisches: Lithiophorit, Hypochlorit, Nachtrag zu Pucherit 4, 353.
- Fresenius, H., über Rosolsäure 3, 477.
- Freund, A., über die Producte der sauren Gährung von Weizenkleie 3, 224.
- G.**
- Gerland, B. W., Verhalten der schwefligen Säure zu Phosphaten und ähnlichen Verbindungen 4, 97.
- Geuther, A., über die Aethyl-diacetsäure und einige Abkömmlinge derselben 3, 431.
 — chemische Mittheilungen 4, 485.
- Gintl, über die Darstellung eines Kohlenoxycyanids 4, 362.
- Girard, Ch., und Vogt, G., Bildung sekundärer Monoamine durch Einwirkung der Basen von der Formel $C_nH_{(2n-7)}H_3N$ auf chlorwasserstoffsäures Naphtylamin 4, 286.
- Glutz, L., und Fischer, E., über Chlor- und Cyan-Aceton 4, 52.
- Goppelsroeder, Fr., Bestimmung des Salpetersäuregehaltes in Regenwasser, Quell-, Fluss- und See-wässern 4, 383.
 — Beitrag zur Chemie der atmosphärischen Niederschläge mit besonderer Berücksichtigung ihres Gehaltes an Salpetersäure 4, 139.
 — periodische Bestimmungen des Gehaltes verschiedener Wasserquellen Basels an Salpetersäure, in Nitratform in den Wassern enthalten 4, 154.
- Goppelsroeder, Fr., nachträgliche Bemerkungen zur Bestimmung der Salpetersäure nach der verbesserten Marx'schen Methode 4, 155.
- Gottlieb, J., über die Entstehung und Eigenschaften der Chlorcitramalsäure 4, 308.
- Griess, P., über ein neues Phenylendiamin 3, 143.
 — über Uramidobenzoësäure-Aethyläther und Carboxamidobenzoësäure-Aethyläther 4, 292.
- Groves, Ch., und Bolas, Th., vgl. Bolas und Groves.
- Gayot, M. P., über jodchromsaures Kali 4, 33.
- H.**
- Hasenbach, C. W., Beitrag zur Kenntniss der Untersalpetersäure und der salpetrigen Säure 4, 1.
- Hautefeuille, P., und Troost, C., vgl. Troost und Hautefeuille.
- Heintz, W., zur Geschichte der Erkenntniss der Constitution der Diglycolsäure, der Di- und Triglycolamidsäure 3, 69.
 — noch ein Wort über die Constitution der Diglycolsäure, der Di- und Triglycolamidsäure 3, 120.
- Heintze, J., über einige Chromverbindungen 4, 58.
 — zur Kenntniss einiger Chromverbindungen 4, 211.
- Hermann, R., fortgesetzte Untersuchungen über die Verbindungen von Ilmenium und Niobium, sowie über die Zusammensetzung der Niobminerale 3, 373 und 4, 178.
- Hoch, K., und Kolbe, H., neue Derivate der Chlorkohlenstoffe 4, 60.
- Hüfner, G., über die Anwendung des unterbromigsauren Natrons als Reagens 3, 1.
- J.**
- Jörgensen, S. M., über die Superjodide der Alkaloide (Fortsetzung) 3, 145 und 328.

K.

- Kempf, Th., und Kolbe, H., Producte der Elektrolyse des essigsauren Kalis 4, 46.
- v. Kobell, über das Verhalten der lithionhaltigen Mineralien vor dem Spectroskop und über Auffinden des Thalliums im Sphalerit von Geroldseck im Breisgau 3, 178.
- über den Monzonit, eine neue Mineralspecies 3, 465.
- Marcellin. Constitution der Kieselerde 3, 467.
- über das Verhalten von Schwefelwismuth zu Jodkalium vor dem Löthrohr. Wisnithit von St. José in Brasilien 3, 469.
- abnorme Chlornatriumkrystalle 3, 471.
- Kolbe, H., erprobte Laboratoriumsrichtungen 3, 28.
- Bemerkungen zu Heintz's Abhandlung „zur Geschichte der Erkenntniss der Constitution der Diglycolsäure, der Di- und Triglycolamidsäure 3, 73.
- über die Strukturformeln und die Lehre von der Bindung der Atome 3, 127.
- Moden der modernen Chemie 4, 241.
- über die rationelle Zusammensetzung der Chloroformalsäure 4, 322.
- muthmaassliche Existenz zweier Kohlenoxysulfide 4, 381.
- chemische Ungebüß und Unsitte 4, 399. — Nachtrag zu chemische Ungebüß und Unsitte 4, 404.
- über Zersetzung der löslichen Schwefelmetalle durch Wasser 4, 412.
- über die reducirenden Wirkungen des vom Palladium absorbirten Wasserstoffgases 4, 418.
- Erklärung 4, 427.
- chemischer Rückblick auf das Jahr 1871 4, 464.
- Kolbe, H., und Hoch, K., vgl. Hoch und Kolbe.
- Kolbe, H., und Kempf, Th., vgl. Kempf und Kolbe.
- Krall, W., vgl. Claus und Krall.

- Kroecke, F. W., die Dissociationserscheinungen wässriger Lösungen von Eisenchlorid 3, 286.
- Kreusler, U., vgl. Ritthausen und Kreuzler.

L.

- Lieben, A., und Rossi, A., über die normale Valeriansäure 3, 356.
- über den normalen Amylalkohol und die normale Capronsäure 3, 459.
- über die Umwandlung der Ameisensäure in Methylalkohol 4, 31.
- Leuchs, G., Beziehungen zwischen dem spec. Gewichte und dem Farbstoffgehalte des Indigos 4, 349.
- Loew, O., einige neue Derivate des Albumins 3, 180.
- über einige elektrocapillare (osmotische) Erscheinungen 4, 271.

M.

- v. Meyer, E., über die in Steinkohlen eingeschlossenen Gase 4, 42.
- Mercadante, M., Notiz über die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf Citronensäure 3, 356.
- Michaelis, A., über die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Anhydride und Chloride 4, 449.
- Müller, M., über Schwefeläthyle 4, 39.

P.

- Paternò, E., Synthese eines neuen Phenols 4, 458.
- Paternò, E., und Pisati, G., Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf das zweifach gechlorte Aldehyd 4, 175.
- Perkin, W. H., über einige Abkömmlinge des Anthracens 3, 320.
- Petersen, Th., und Boettger, R., vgl. Boettger und Petersen.
- Pfankuch, E., neue Bildungsweisen von Kohlenwasserstoffen 4, 35.
- über Sulfo- und Cyanoforn 4, 38.
- Pisati, G., und Paternò, E., vgl. Paternò und Pisati.
- Prevost, E. W., über monochlor-essigsäures und amidocessigsäures Phenol 4, 379.

R.

- Ritthausen, H., und Kreisler, U., Leucin aus Pflanzenproteinstoffen 3, 307.
 — über die Verbreitung der Asparaginsäure und Glutaminsäure unter den Zersetzungsproducten der Proteinstoffe 3, 314.
 Rossi, A., über die Synthese des normalen Propylalkohols ausgehend vom Aethylalkohol 3, 455.
 Rossi, A., vgl. Lieben und Rossi.

S.

- Saytzeff, A., ein neues Verfahren, die Fettsäuren in die entsprechenden Alkohole umzuwandeln 3, 76.
 — Umwandlung der Bernsteinsäure in den entsprechenden zweiatomigen Alkohol 3, 427.
 Saytzeff, A. und M., über das Verhalten des normalen Jodbutyls gegen alkoholische Kalilauge 3, 88.
 Scheerer, Th., einige Beobachtungen bei der Analyse verschiedener im Handel vorkommender Zinnsorten 3, 472.
 — neue Trennungsart der Magnesia von Kali und Natron 3, 478.
 Schertel, A., und Carstanjen, E., vergl. Carstanjen und Schertel.
 Schloesing, Th., über die Trennung von Kali und Natron 4, 429.
 Schneider, R., über neue Schwefelsalze 3, 103.
 Schürmann, E., Beitrag zur Ammoniakbestimmung in Brunnen- und Flusswässern mittelst des Nessler'schen Reagens 4, 374.
 Schützenberger, P., über eine neue Classe von Platinverbindungen 4, 159.
 Schwarzer, A., über die maassanalytische Bestimmung des Eisenoxyds mittelst Jodkalium 3, 139.
 Spigatis, H., über ein fossiles,

- vielleicht der Bernsteinflora angehörendes Harz 4, 171.
 Stein, W., über die Constitution des Ultramarins 3, 88.
 — über die vermeintliche Unfähigkeit des Kalis zur Ultramarinbildung 3, 137.
 — der Kobaltultramarin, ein weiterer Beitrag zur Kenntniss von der Entstehung der Körperfarbe 3, 428.
 — zur Theorie der Körperfarben 4, 276.
 — über die Schwefelbestimmung im Thonerdeultramarin 4, 281.

T.

- Tappéiner, H., über die Zersetzung des Eiweisses durch übermangansaures Kali 4, 408.
 Troost, C., und Hautefeuille, P., über die Chloride und Oxchloride des Siliciums 4, 298.

V.

- Vogt, G., und Girard, Ch., vgl. Girard und Vogt.

W.

- Wagner, Th., über die Kupfergewinnung in den Fabrikdistricten von Newcastle am Tyne 4, 459.
 Weber, R., über eine Verbindung von Schwefelsäure mit Salpetersäure 3, 366.
 Weddige, A., über die Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Chlorbenzoyl 4, 59.
 Wolters, W., über einfach gechlortes Chloräthyl 4, 57.
 Wunder, G., über die aus Glasflüssen krystallisirenden Zinn- und Titanverbindungen 4, 339.

Z.

- Zorn, W., Einwirkung der Wasserstoffsäuren auf die Chinaalkaloide 4, 44.

