

und Weidmann durch Zersetzung des Oels vom ölbildenden Gase mit Schwefelkalium das Einfachschwefelätherin (Pogg. Ann. 49, 123) auch Elaylmercaptan genannt. Mit diesem isomer oder polymer wäre der Acetylmercaptan. Leopold Gmelin hält dafür, die von L. u. W. gegebene Formel zu verdoppeln, so daß seine rationelle Formel wäre $C_4 H_4, S_2$. Ist letzteres richtig, so würde uns die Entdeckung des Acetylmercaptans einen Blick in die Constitution des Aethers zu thun erlauben. Es würde daraus wenigstens hervorgehen, daß die Ansicht von Dumas und Boullay, wonach der Aether das Hydrat des ölbildenden Gases wäre, nicht die richtige seyn kann, da der Körper von L. u. W. aus dem ölbildenden Gas ganz andre Eigenschaften hat, als der aus dem Aldehyd dargestellte. Wenn auch hiermit der Beweis noch nicht gegeben ist, für die Existenz der Radicale Aethyl oder Acetyl, so gewinnt die Ansicht von Liebig (Ann. d. Pharm. 30, 138), wonach das Acetyl auch den Aethylverbindungen zu Grund gelegt werden könnte, eine Stütze mehr durch Vergleich dieser isomeren Schwefelverbindungen, und es verdient das genauere Studium derselben grade in dieser Absicht große Beachtung. Ich versuchte namentlich dem Körper $C_4 H_4 S_2$ noch 1 Aeq. Schwefelwasserstoff zu entziehen, dieß mißlang jedoch ebenso, als die Entziehung des Aeq. Wassers im Aldehyd, Behufs der Zurückführung desselben in das erste Oxyd des Acetyls. Ich hoffe vorstehende Arbeit, die in ihren einzelnen Punkten noch sehr der Ausführung fähig ist, später weiter verfolgen zu können.

Ueber Darstellung einiger Chromverbindungen; von Dr. M. Traube.

Chromsäure. Es gibt 2 Vorschriften zur Bereitung der Chromsäure aus chromsaurem Kali und Schwefelsäure, die eine rührt von Fritzsche, die andere von Warrington her.

Der Fehler der ersten Methode besteht darin, daß man viel Chromsäure verliert, die durch Schwefelsäure nicht gefällt wird und daß die kleinen Flocken der gefällten Chromsäure sich mechanisch nicht ebenso leicht von der Schwefelsäure wie größere Krystalle trennen lassen.

Der Fehler der zweiten Methode besteht darin, daß eine zu große Menge Schwefelsäure verwandt wird.

Ich stellte einige Versuche an, um zu ermitteln, welches Verhältniß der zur Bereitung der Chromsäure nöthigen Materialien das passendste sey.

1) 16 Thle. zweifach-chromsaures Kali wurden mit 11 Thln. Schwefelsäure und 56 Thln. Wasser bis zur Lösung erwärmt. Es krystallisirte unverändertes zweifach-chromsaures Kali heraus.

2) 16 Thle. zweifach-chromsaures Kali in 15 Thln. Schwefelsäure und 9 Thln. Wasser bis zur Auflösung erwärmt, gaben beim Erkalten ein Gemenge von krystallisirter Chromsäure und zweifach-schwefelsaurem Kali.

3) Dieselbe Menge zweifach-chromsauren Kali's mit derselben Menge Schwefelsäure, wie in Vers. 2, aber mit 33 Thln. Wasser erwärmt, gaben beim Erkalten unzersetzt zweifach-chromsaures Kali.

4) 16 Thle. zweifach-chromsauren Kali's, 23 Thle. Schwefelsäure, 22 Thle. Wasser, gaben ein Gemenge von krystallisirter Chromsäure und zweifach-schwefelsaurem Kali.

5) 16 Thle. zweifach-chromsauren Kali's, 55 Thle. Schwefelsäure, 42 Thle. Wasser, wurden bis zur Auflösung erwärmt. Beim Erkalten krystallisirte bloß zweifach-schwefelsaures Kali heraus.

6) 16 Thle. zweifach-chromsaures Kali wurden mit 151 Thln. Schwefelsäure und 74 Thln. Wasser erwärmt. Es krystallisirte Chromsäure in ziemlich langen Nadeln heraus; dazwischen äußerst wenige Krystalle von zweifach-schwefelsaurem Kali.

7) 16 Thle. zweifach-chromsauren Kali's mit 200 Thln.

Schwefelsäure und 90 Thln. Wasser bis zur Auflösung erwärmt, gaben beim Erkalten lange Nadeln von Chromsäure. Erst nach einigen Tagen schossen sehr wenige Krystalle von zweifach-schwefelsaurem Kali an.

Aus diesen Versuchen ergeben sich folgende Schlüsse :

a) Das zweifach-chromsaure Kali wird durch eine zweimal gröfsere Menge von Schwefelsäure, als zur Sättigung des Kali's gehört, in der Kälte nicht zersetzt. (Vers. 1.)

b) Das zweifach-chromsaure Kali wird beim Erwärmen mit einer seinem Gewichte beinahe gleichen Menge Schwefelsäure zersetzt, wenn nur $\frac{1}{2}$ Thl. Wasser zugegen ist; dagegen krystallisirt beim Erkalten das zweifach-chromsaure Kali unverändert heraus, wenn 2 Thle. Wasser zugegen sind (Vers. 2 u. 3).

c) Mindestens $9\frac{1}{2}$ — $12\frac{1}{2}$ Thle. concentrirter Schwefelsäure müssen auf 1 Thl. zweifach-chromsauren Kali's in resp. $4\frac{1}{2}$ oder $5\frac{1}{2}$ Thln. Wasser gelöst) hinzugefügt werden, um Chromsäure zu erhalten, die durch Krystalle von saurem schwefelsaurem Kali nicht verunreinigt seyn soll. (Vers. 6 u. 7.)

Was an Schwefelsäure mehr zugefügt wird, dient blofs dazu, um schönere Krystalle zu erhalten. Bei Anwendung von noch mehr Schwefelsäure, als die Warrington'sche Methode verlangt, habe ich einmal Nadeln von $2-2\frac{1}{4}$ Zoll Länge und $\frac{1}{2}$ Linie Breite erhalten.

d) Der Versuch 5 führt zu einer sehr zweckmäfsigen Bereitung der Chromsäure. Man erwärmt 1 Thl. zweifach-chromsauren Kali's mit $3\frac{1}{2}$ Thln. Schwefelsäure und $2\frac{1}{2}$ Thln. Wasser. Beim Erkalten krystallisirt der gröfste Theil des Kali's in Form von zweifach-schwefelsaurem Kali heraus. Zu der von diesen Krystallen abgegossenen Flüssigkeit setzt man noch 4 Theile Schwefelsäure zu; es fällt Chromsäure in rothen Flocken nieder. Man erwärmt, setzt nach und nach Wasser bis zur Auflösung zu und dampft bis zum Erscheinen einer Krystallhaut ein. Nach dem Erkalten krystallisirt Chromsäure heraus. Die darüber stehende

Schwefelsäure kann zur Zersetzung neuer Portionen zweifach-chromsauren Kali's dienen.

Die Reinigung der so erhaltenen, auf einem Ziegelsteine getrockneten Chromsäure kann man auf zweierlei Art bewerkstelligen.

1) Durch vorsichtiges Schmelzen im Luftbade. Hierbei bildet sich aus dem beigemengten chromsauren Kali und der Schwefelsäure unlösliches schwefelsaures Chromoxyd-Kali und unlösliches schwefelsaures Chromoxyd. Nach dem Erkalten wird die Masse mit Wasser behandelt, einige Zeit stehen gelassen, die Chromsäure-Lösung von dem Bodensatze abgezogen und eingedampft.

2) Man löst die rohe Chromsäure in Wasser und setzt nach und nach Schwefelsäure hinzu, bis die Chromsäure eben gefällt wird. Dann dampft man bis zum Erscheinen der Krystallhaut ein und stellt das Ganze an einen ruhigen Ort. Man erhält um so schönere Krystalle, je größer die Quantität des angewandten Lösungsmittels war. Die Krystalle werden auf einem Ziegelstein getrocknet und zuletzt noch in Wasser unkrystallisirt. Durch bloßes Umkrystallisiren in Wasser läßt sich die Chromsäure nicht so leicht und nicht ohne zu großen Verlust (wegen ihrer Löslichkeit in Wasser) vom chromsauren Kali befreien.

Blaues schwefelsaures Chromoxyd. Man löst 1 Thl. in Schwefelsäure umkrystallisirter Chromsäure in $1\frac{1}{2}$ Thln. concentrirter Schwefelsäure und 3 Thln. Wasser. Zu dieser in kaltes Wasser gestellten Mischung läßt man allmählig Weingeist in Tropfen durch einen mit Papier verstopften Trichter zufließen. Nach beendigter Reduction gießt man absoluten Alkohol zu, wodurch sofort blaues schwefelsaures Chromoxyd herausgefällt wird, das man mit Weingeist auswäscht.

Sollte durch unvorsichtiges Zutropfeln des Alkohols die Wärmeentwicklung zu stark geworden und das schwefelsaure Chromoxyd in die grüne Modification übergegangen seyn, so

kocht man die Lösung mit Salpetersäure, die, wie Löwel gefunden hat, die grüne Modification rasch in die violette überführt und fällt dann mit Alkohol. (Uebrigens geht die violette Modification durch eine über 80° gesteigerte Temperatur nicht sogleich *vollständig* in die grüne über. Kocht man eine Lösung des blauen schwefelsauren Chromoxyds blofs einmal auf, so erhält man durch Füllen mit starkem Alkohol einen grünen Syrup, der aber durch Schütteln oder durch einige Stunden ruhiges Stehen zum Theil zu Krystallen des blauen Salzes erstarrt. Kocht man jedoch die violette Lösung längere Zeit, so erhält man durch Füllen mit starkem Alkohol einen grünen Syrup, der selbst nach einigen Tagen noch flüssig ist. — Das blaue schwefelsaure Chromoxyd kann mit Alkohol, dessen Siedepunct 80° ist, gekocht werden, ohne in die grüne Modification überzugehen).

Eine andere Methode, das blaue schwefelsaure Chromoxyd darzustellen, ist folgende :

Man löst 1 Thl. Chromsäure in $1\frac{1}{2}$ Thln. concentrirter Schwefelsäure und $2\frac{1}{4}$ Thln. Wasser und setzt in die in einer flachen Schale befindliche Mischung einen Porcellantiegel mit Aether. Nach einigen Stunden erstarrt beinahe die ganze Masse zu kleinen Krystallen von blauem schwefelsaurem Chromoxyd. Die Reduction wird durch einige Tropfen Weingeist vollendet.

Chromalaun. 1 Thl. zweifach-chromsauren Kali's wird in 2 Thln. Schwefelsäure und so viel Wasser bei geringer Erwärmung aufgelöst, dafs das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur keine Krystalle absetzt. Diese Lösung wird, um zu starke Erwärmung zu vermeiden, allmählig in Weingeist eingetragen, der sich in einer, mit kaltem Wasser umgebenen Schale befindet. Ein grofser Theil des gebildeten Chromalauns fällt sofort in Gestalt eines Krystallmehls nieder. Die Mutterlauge dampft man nach Zusatz von $\frac{1}{4}$ Gewichtstheil Salpetersäure, die den Uebergang in die grüne Modification verhindert, im Wasserbade bis fast zu $\frac{1}{4}$ des ursprünglichen Gewichtes (die zugefügte Salpetersäure

mit eingerechnet) ein, fügt zu dem Rückstand einen gleichen Gewichtstheil Weingeist und läßt bis zum folgenden Tage stehen. Es krystallisirt der größte Theil des in der Mutterlauge enthaltenen Chromalauns heraus. — Die erhaltenen Krystalle löst man in einem Kolben unter beständigem Umschwenken bei 50° wieder auf und stellt zum Krystallisiren hin.

Untersuchung des Wiesbader Kochbrunnen-Wassers; von Dr. F. Lade.

a) *Directe Ergebnisse* der Analyse in Procenten. Temperatur des quellenden Wassers = 54,5° R. Spec. Gew. des Wassers bei 23° R. — 1,0062.

1) Gesamtquantität der fixen Bestandtheile, in der Glühhitze behandelt	0,81196
2) Chlor und Brom an Silber, zusammen . . .	1,89270
3) Totalmenge des Kalkes	0,05091
" der Magnesia	0,00863
" des Eisenoxyds	0,00054
" der Kieselerde	0,00623
4) Durch Kochen des Wassers ausgeschiedener Kalk	0,02344
" " " " ausgesch. Magnesia	0,00032
" " " " ausgesch. Eisen. .	0,00054
5) Beim Kochen gelöst gebliebener Kalk . . .	0,02761
" " " gebliebene Magnesia . .	0,00831
6) Alkalien, nämlich Kali	0,01136
" " Natron	0,36734
7) Schwefelsäure	0,00552
8) Kohlensäure des Wassers	0,06921
9) Brom	0,00073.

b) *Berechnung.*

- 1) Die durch's Kochen, Verscheuchen der freien Kohlensäure,