ein grosses Colatorium aus Sackleinwand mit übergelegtem genästem Shirting. Man lässt die Flüssigkeit über Nacht ablaufen und rührt den Niederschlag noch zweimal mit je 15 Kilo destillirtem Wasser auf. Nach dem Abtropfen mischt man ihn gleichmässig mit 1,2 Kilo Zuckerpulver und dampft das Gemisch in einem Porzellan- oder Zinngefässe unter Umrühren ein. Der Eisenniederschlag wird unter Einfluss des Zuckers wieder löslich und dieses ist erfolgt, sobald die Mischung Extractconsistenz erlangt hat. Man macht sie nun entweder im Dampfbade völlig trocken oder bringt sie in dünner Schicht auf Glastafeln in den Trockenschränk. Die trockne schwarzbraune Masse liefert ein graubraunes Pulver, welches man in dünner Schicht auf Papier gebreitet einige Tage an der Luft liegen lässt, wodurch die vorher unansehnliche graubraune Farbe in ein helles Braun übergeht. Nach dem nochmaligen Trocknen ergänzt man eventuell mit Zuckerpulver auf 1,5 Kilo, wenn ein 10procentiges, auf 5 Kilo, wenn ein 3procentiges Präparat gewünscht wird. Das Präparat schmeckt rein süss, ohne jeden Beigeschmack, und giebt mit Wasser eine hellrothbraune neutral reagirende Lösung. Wird statt des trocknen Präparats die Darstellung von Syrup beabsichtigt, so wäre ein Austrocknen und Behandeln des Pulvers in der angegebenen Weise eigentlich überflüssig, dennoch ist eine solche in Anbetracht der Erzielung eines hellfarbigen Präparats zu empfehlen.

Bismuthum subnitricum.

Von C. Schneider in Sprottau.

Auf Grund der in Kolbe's Journ. f. pr. Ch. 20, 418—434 veröffentlichten Originalabhandlung von R. Schneider „über das Verhalten der arsenhaltigen Bismuths gegen Salpetersäure, und über die Darstellung arsenfreien basisch-salpetersauren Wismuthoxyds“, habe ich seit länger als einem Jahre nicht unerhebliche Mengen letzteren Salzes dargestellt, und bei diesen Arbeiten vornehmlich folgende in genannter Originalabhandlung besonders betonte Punkte ins Auge fassen zu sollen geglaubt:

- 1) S. 423 al. 4. Dass arsensaures Wismuthoxyd in einer concentrirten und möglichst neutralen Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd so gut wie unlöslich ist.

- 2) S. 426 al. 4. Dass eine gleichmässig auf mindestens 75°—90° gehaltene Temperatur die vollständige Oxydation des Arsens zu Arsensäure zur Bedingung hat.
- 3) Dass ganz besonders darauf zu achten ist, dass die erhaltene thunlichst concentrirte Auflösung des Metalls möglichst wenig freie Salpetersäure enthält. (S. Kolbe's Journ. 20. S. 420.)

Ich verarbeitete

I. 1 Kilo eines von Gehe & Comp. bezogenen, als purum bezeichneten Wismuth-Metalls, indem ich dasselbe in Gestalt eines groben Pulvers in sehr kleinen Portionen in 5 Kilo reiner chlorfreier Salpetersäure von genau 1,2 spec. Gewicht eintrug, welche vorher auf 80° erwärmt worden war. Ich sorgte dafür, die nächste Portion des Metalls erst dann wieder einzutragen, nachdem ich der vollständigen Auflösung der vorhergehenden Portion sicher war. Nur dadurch ist eine vollständige Oxydation des Arsens unter gleichzeitiger Ersparung von Salpetersäure möglich. (Der Kolben war sehr geräumig, sehr langhalsig, und mit einem Glastrichter, auf welchen (mit der convexen Seite nach Unten) eine Porzellanschale gesetzt war, lose verschlossen).

Nachdem die Action vollendet, welche überhaupt nur im Dampfbade ausgeführt war, verblieb an der tiefsten Stelle des Kolbens nach dem Erkalten ein sehr kleiner, aus wenigen Körnchen bestehender Rest mit einem weisslichen Anfluge versehenen Wismuthmetalls. Die Lösung wurde abgegossen, durch Glaswolle filtrirt, und der kleine Rückstand in etwas Salpetersäure gelöst (was leicht und vollständig geschah), fast zur Trockne verdampft, mit concentrirter Schwefelsäure in grossem Ueberschuss versetzt, und durch vorsichtiges Erhitzen alle Salpetersäure ausgetrieben (so dass durch die Eisenoxydulprobe keine solche mehr nachweisbar war). Der sehr schwefelsäurereiche Rückstand wurde mit Wasser verdünnt bis der grösste Theil als basisch-schwefelsaures Wismuthoxyd ausgeschieden war, filtrirt, und das Filtrat in den Marsh'schen Apparat (Biltz's Modif.) gebracht, jedoch kein Arsen-Spiegel erhalten. Das basisch-schwefelsaure Salz wurde mit überschüssiger Natronlauge gekocht, verdünnt, das Filtrat mit Schwefelsäure übersättigt, aber auch damit im Marsh'schen Apparat kein Arsen erhalten.

Bei fractionirter Krystallisation wurden erhalten:

1.	Anschluss	Neutralsalz	1715,0,	welches	ergab	Magisterium	875,0
2.	-	-	375,0	-	-	-	170,0
3.	-	-	100,0	-	-	-	35,0
Sa. 2190,0							1080,0

Die erhaltenen Magisterien (jeder Anschluss für sich), auf Arsen geprüft, wurden sämmtlich frei davon gefunden.

Die vereinigten Mutterlaugen (170,0) wurden (S. Kolbe's Journ. 20, S. 424) auf Arsen geprüft, aber mit negativem Resultat.

Die durch kohlensaures Natron zersetzten Fällungsflüssigkeiten und Waschwässer ergaben einen Niederschlag von Wismuthoxydhydrat, in welchem Arsen deutlich nachweisbar war.

III. Ein (als arsenhaltig bezeichnetes) Wismuth-Metall des Handels (seine Abstammung war nicht zu ermitteln) wurde genau in derselben Art und Quantität mit 80° heisser Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht behandelt (wie I. und II.), und der in der Wärme des Dampfbades bis auf eine nur ganz geringe Menge gelöste metallische Bodensatz der letzten Eintragung in sehr kurzer Zeit auf freiem Feuer leicht und vollständig aufgelöst, und während dieser stärkeren Erhitzung nunmehr noch 200,0 Wismuthmetall vorsichtig und allmählich eingetragen. Die Auflösung erfolgte nicht vollständig, und es schied sich nach längerer Erhitzung eine grössere Menge basischen Salzes aus, auch war der zuerst scheinbar unveränderte Metallrückstand vollständig in weisses basisches Salz verwandelt. Dasselbe wog 83,0 und zeigte sich deutlich arsenhaltig. — Nach mehrtägigem Stehenlassen wurde durch Glaswolle filtrirt, zur Krystallisation verdunstet und an Neutralsalz erhalten in:

1.	Krystallisation	2480,0
2.	-	55,0

Sa. 2535,0,

daraus wurden gewonnen 1150,0 arsenfreies Magisterium.

IV. 1200,0 desselben Wismuth-Metalls, wie sub III, wurde ohne Anwendung von freiem Feuer, in der Wärme des Dampfbades, in kleinen Portionen sehr rasch hinter einander in 5 Kilo auf 80° erwärmter Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht eingetragen, so dass, wie in Kolbe's Journ. 20, S. 426 angegeben, „die heftige Action bei Auflösung des Metalls nicht abgeschwächt

wurde.“ Auch hier war nach längerem Erwärmen kein Wismuthmetall ungelöst geblieben, der ungelöste Rückstand bestand nur aus basischem Salz. Derselbe wog (getrocknet) 235,0, und war Arsen darin deutlich nachweisbar.

Nach mehrtägigem Stehenlassen, und nachdem eine weitere Ausscheidung von basischem Salz nicht mehr wahrgenommen wurde, ergab die zur Krystallisation verdampfte Lösung

2370,0	Neutralsalz in erster
und 55,0	- in zweiter Krystallisation

Sa. 2425,0,

daraus wurden 1120,0 völlig arsenfreies Magisterium erhalten.

Da das in III. und IV. verarbeitete (durch die Firma J. D. Riedel in Berlin bezogene) Wismuthmetall sich nur durch sehr geringe Mengen Arsen verunreinigt zeigte, trotzdem dasselbe im Handel als „arsenhaltig“ bezeichnet worden war, wurde folgender Versuch angestellt:

- A. 100,0 dieses grobgepulverten Wismuthmetalls wurden mit 0,5 metallischen Arsens versetzt (ein Gehalt der noch unter dem in Kolbe's J. 20, S. 422 angegebenen zurückbleibt), und unter denselben Vorsichtsmaassregeln (wie bei I. II. III.) in 500,0 auf 80° erhitzter Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. in sehr kleinen Portionen eingetragen. Die Flüssigkeit trübte sich alsbald stark durch ausgeschiedenes arsensaures Wismuthoxyd, während dieselbe bei I. II. III. fast ganz klar geblieben war. — Der ungelöst gebliebene Rückstand war ein weisses Pulver, wog 2,3 g., und zeigte sich stark arsenhaltig.

Die gewonnenen Krystalle des Neutralsalzes wogen 125,0.

Das daraus erhaltene Magisterium - 59,0.

Die nach Kolbe's Journ. 20, S. 424 untersuchte Mutterlauge war arsenfrei! Das gewonnene Magisterium ergab im Marsh'schen Apparate (Biltz's Modif.) nach kurzer Zeit einen sehr deutlichen Arsenspiegel!

- B. 120,0 desselben grobgepulverten Wismuthmetalls mit 0,5 metall. Arsen versetzt, wurden (S. Kolbe's Journ. 20, S. 423) schnell hinter einander in kleinen Portionen in 500,0 auf 80° erhitzte Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht eingetragen; es blieb unter denselben Erscheinungen wie sub A.

ein ungelöster Rückstand im Gewichte von 6,0 g., welcher stark arsenhaltig war.

An Neutralsalz wurden erhalten 175,0

- Magisterium daraus 75,0.

Mutterlauge sowohl, als auch Magisterium waren arsenfrei!

Ich erlaube mir nochmals, ganz ausdrücklich zu erwähnen, dass die Prüfung auf Arsen in den Mutterlängen nach der Angabe von R. Schneider (Kolbe's Journ. 20, S. 428) vorgenommen, jedoch eine grössere Menge — 30,0 — derselben dazu angewendet, die Untersuchung des Magisteriums dagegen nach Biltz krit. u. prakt. Not. S. 120 ausgeführt wurden.

Die Schlüsse, welche ich aus vorstehenden Resultaten ziehen zu dürfen glaube, sind folgende:

- 1) Es empfiehlt sich aus ökonomischen Rücksichten, bei Verarbeitung eines arsenarmen Wismuthmetalls die Eintragung desselben in die Salpetersäure nur in dem Maasse vor sich gehen zu lassen, als die vorhergehend eingetragene Portion aufgelöst wurde; dagegen bei höherem Arsengehalt die Eintragung schnell hinter einander erfolgen zu lassen, um einer vollständigen Umwandlung in Arsensäure sicher sein zu können.
- 2) Es empfiehlt sich, auf 5 Kilo Salpetersäure von genau 1,2 spec. Gewicht 1200,0 metallischen Wismuths zu berechnen, um, falls bei Anwesenheit sehr reichlicher Mengen von Arsen nicht alles Arsen in dessen höchste Oxydationsstufe übergeführt werden kann, und Spuren arseniger Säure¹ verbleiben sollten, diese ganz sicher, zugleich mit dem arsen-sauren Wismuthoxyd, durch die Ausscheidung einer genügenden Menge basisch-salpetersauren Wismuthoxydsalzes entfernt wird; man aber ausserdem durch die Vermehrung des Metalls der Erreichung einer möglichst neutralen, sehr wenig freie Salpetersäure enthaltenden Wismuth-Lösung sicher ist, womit sich zugleich eine bessere Ausnutzung der sehr reichlich vorhandenen Salpetersäure und eine damit Hand in Hand gehende Vermehrung der Ausbeute an Magisterium verbinden lässt.

1) S. Duflos, Chem. Apoth. - B. S. 695/6.

Versuch III. ergab 2535,0 Neutralsalz u. 1150,0 Magisterium.

-	IV. - nur	2425,0	-	-	1120,0	-
-	B. ergab	175,0	-	-	75,0	arsenfr. Magisterium.
-	A. - nur	125,0	-	-	59,0	arsenhalt. -

- 3) Die Versuche No. I. u. II. geben den deutlichen Beweis dafür, dass bei Anwendung von nur 1 Kilo Wismuthmetall auf 5 Kilo Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. geringe Mengen von Arsen in das Neutralsalz und in die Fällungsflüssigkeit gelangen können; sich aber eine hinreichende Menge basischen Salzes nicht bilden kann, welche das entstandene arsensaure Wismuth zugleich mit zu Boden führen würde. Jedenfalls ist die Lösung bei Anwendung einer zu kleinen Metallmenge nicht concentrirt genug, und enthält zu viel freie Salpetersäure, Verhältnisse, denen zu Folge (S. Kolbe's Journ. 20, S. 420) arsensaures Wismuthoxyd in Lösung bleiben kann.

Hiernach corrigiren sich einige im Archiv 217, S. 110. al. 21. 32. 33. 34. irrthümlich aufgeführte Zahlen in 1400 (statt 1900), 1090 (statt 1590), 1200 (statt 1700); und sind al. 31 und 32 die Worte „fast genau im äquivalenten“ zu streichen.

Sprottau, den 13. April 1881.

Producte der trockenen Destillation der Terpenylsäure.

Von Dr. Carl Amthor aus Gotha.

Um eine grössere Quantität Terpenylsäure $C^8H^{12}O^4$ rein darzustellen, wurde Terpenthinöl mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt unter Beobachtung des folgenden Verhältnisses: 100,0 Terpenthinöl, 800,0 saures chromsaures Kali, 1000,0 rohe Schwefelsäure, 4 Liter Wasser, unter welcher Bedingung die Oxydation ruhig verläuft, während bei stärkerer Concentration eine heftige Reaction eintritt und beträchtliche Mengen Flüssigkeit aus dem Kühlrohr herausgeschleudert werden.

Man kocht am Rückflusskühler, bis die Flüssigkeit grün geworden ist, worauf man durch ein Tuch giesst, um die entstandenen harzartigen grünen Producte zurückzuhalten, die mit Wasser gewaschen, getrocknet und behufs späterer Untersuchung bei Seite