Salzsäure gefällt hatte, zuerst die Lösung des Ammoniaksalzes und dann das schwer lösliche Kupfersalz dar, welches sich durch mehr in's Grüne ziehende Farbe von dem phenoxacetsauren Salz unterscheidet, sonst ihm aber sehr ähnlich ist.

Die Analyse dieses Salzes führte zu der empirischen Formel $C_{13}H_9CuO_6 + 2HO$. Es ist dem phenoxacetsauren Kupferoxyd homolog, enthält nur C_2H_2 mehr als dieses. Die darin enthaltene Säure ist die, deren Existenz ich in meiner früheren Mittheilung als unzweifelhaft bezeichnet, aber noch nicht dargestellt hatte, und der ich damals den Namen Benzoxacetsäure beilegte. Ich ziehe jetzt den Namen Kresoxacetsäure vor, weil die Alkoholart, welche zur Bildung dieses Körpers Anlass gegeben hatte, entschieden den angewendeten Phenylalkohol verunreinigender Kresylalkohol war, dessen Identität mit dem aus dem Bittermandelöl erzeugten Benzalkohol noch durchaus nicht erwiesen ist.

XLI.

Ueber Nitroprussidnatrium als Reagens.

Von

Alphons Oppenheim, Dr. Ph.

Die Reaction des Nitroprussidnatriums auf Schwefelalkalien ist energischer und tritt rascher ein, als die Einwirkung der letzteren auf Metallsalze, hieraus können leicht Irrthümer entstehen. Eine alkalische Lösung von Bleioxyd wurde mit wenigen Tropfen Schwefelammonium versetzt und, obgleich das erstere im Ueberschuss vorhanden war, gab das Filtrat dennoch mit Nitroprussidnatrium die bekannte Farbenerscheinung. Als eine starke Lösung von kohlensaurem Zinkoxyd in kohlensaurem Ammoniak mit Nitroprussidnatrium und darauf mit wenigen Tropfen Schwefelammonium versetzt wurde, erschien das gefällte

Schwefelzink violett, lange bevor das letztere Reagens im Ueberschuss vorhanden war.

Mit besonderem Vortheil kann diese feine Reaction benutzt werden, um Alkalien und alkalische Erden in ausserordentlicher Verdünnung deutlicher nachzuweisen, als diess durch Lakmuspapier geschehen kann. Zu diesem Zwecke wurden einige Blasen Schwefelwasserstoffgas durch die zu prüfende Flüssigkeit geleitet und dann wenige Tropfen einer wässrigen Lösung von Nitroprussidnatrium hinzugesetzt. Eine Lösung von 1 Th. kohlensaurem Natron in 20000 Th. Wasser wird hiedurch so dunkel gefärbt, dass sie eine Verdünnung mit mehr als ihrem dreifachen Volum Wasser verträgt. Die Reaction tritt dagegen nicht mehr deutlich auf, wenn die zu prüfende Flüssigkeit von vorn herein weniger als 1 Theil kohlensaures Natron in 40000 Th. Wasser enthält.

Die Farbenerscheinung tritt nämlich um so langsamer ein und entschwindet um so rascher, je verdünnter die Lösung ist. Als Grenze der deutlichen Reaction von Alkalien auf empfindliches Lakmuspapier fand ich 1 Th. kohlensaures Natron in 15000 Th. Wasser. Lakmustinctur steht in Bezug auf Alkalien an Empfindlichkeit dem Nitroprussidnatrium wenigstens gleich. In Bezug auf alkalische Erden dagegen ist das letztere entschieden im Vorzug. Jedes gewöhnliche Brunnenwasser giebt damit seines Kaligehaltes wegen eine entschiedene Reaction. Dieselbe zeigte sich noch deutlicher mit kohlensäurehaltigem Wasser, das 1 Theil kohlensauren Kalk in 20000 Th. enthielt. Lakmus giebt hier natürlich nur eine Reaction auf Kohlensäure. Basische Alkalisalze, wie phosphorsaures, wolframsaures Natron und Borax geben, wie sich voraussetzen liess, ebenfalls die Nitroprussidschwefelreaction.

Organische Basen und Amide verhalten sich gegen beide Reagentien analog. Diejenigen unter ihnen, die nicht auf Lakmus reagiren, scheinen auch keine Schwefelverbindung zu besitzen, die auf Nitroprussidnatrium reagirte. Nicotin giebt mit letzterem und Schwefelwasserstoff eine lebhafte violette Farbenreaction; Harnstoff, Chi-

nin, Cinchonin und auch Anilin geben in wässriger oder in alkalischer Lösung damit keine oder eine undeutliche Reaction. Eine weingeistige Lösung von Anilin zeigt vorübergehend eine schön grüne Färbung, beruhend auf einem Zersetzungsproduct des Nitroprussidnatriums mit Schwefelwasserstoff, das rasch weiter zersetzt wird und in wässrigen Lösungen suspendirt bleibt, während Anilin es löst.

Schliesslich wurde noch das Verhalten einiger organischer Schwefelverbindungen gegen das Reagens untersucht. Dasselbe ist von dem der unorganischen Verbindungen wesentlich verschieden. Schwefelkohlenstoff giebt nach Digestion mit Natronlauge in der Kälte mit Nitroprussidnatrium eine *tiefrothe* Farbe. Senföl zeigt dieselbe Erscheinung. Erst beim Kochen mit Natronlauge entsteht Schwefelnatrium und statt der rothen Färbung tritt dann auf Zusatz des Reagens die violette Färbung ein. Albumin erträgt längeres Kochen mit Alkalien, bevor die erste Reaction in die zweite übergeht. Mercaptan bewährt seine Analogie mit den Schwefelalkalien, indem es die rothe Farbenerscheinung auch ohne Zusatz von Alkalien zeigt. Diese verstärken jedoch ihre Lebhaftigkeit. Durch Erhitzen und durch Zusatz von Säuren wird diese Erscheinung in allen Fällen sofort zerstört, durch Zutritt der Luft allmählich. Den sehr zersetzlichen Farbstoff zu isoliren ist bisher nicht gelungen. Wenn Schwefel von organischen Verbindungen, z. B. von Benzin oder Terpentinöl in Lösung gehalten, nicht chemisch gebunden ist, so tritt nach Digestion mit Alkali auf Zusatz des Reagens nicht die rothe, sondern die violette Färbung ein.

Terpentinöl für sich mit Alkali behandelt giebt mit Nitroprussidnatrium eine ziegelrothe harzartige Masse, die in der Lösung suspendirt bleibt und die mit der rothen Farbe der Schwefelverbindung nicht leicht verwechselt werden kann. Die dem Terpentinöl isomeren Tereben und Citronenöl gaben diese Reaction erst nachdem sie mit Alkalien gekocht worden sind. Sie beruht auf dem

oxydirenden Einfluss des Reagens, Bleioxyd verhält sich gegen Terpentinöl ähnlich.

London, October 1860.

XLII.

Ueber die Trennung des Tellurs von Selen und Schwefel.

Von

Alphons Oppenheim, Dr. Ph.

Die gebräuchliche Trennungsart von Selen und Tellur beruht auf der Unlöslichkeit des selensauren Baryts. Aber die Schwierigkeit der Darstellung von Selensäure und Tellursäure und die Schwerlöslichkeit des tellursauren Baryts machen diese Methode zu einer langwierigen. Wenn die genannten Elemente als Sulphurete in die Untersuchung eintreten, so wird ihre Bestimmung noch erschwert durch die gleichzeitig mit auftretende Schwefelsäure. Das auffallende Verhalten des Selens und Tellurs beim Schmelzen mit Cyankalium führte mich zu einigen früher mitgetheilten Versuchen, (vgl. dies. Journ. LXXI, 65 ff.) aus welchen sich eine leichtere Trennungsart beider Elemente ergab. Das Tellur wurde durch Schmelzen mit Cyankalium in Tellurkalium verwandelt und aus wässriger Lösung durch Zutritt der Luft ausgefällt.

Das Filtrat, welches Selencyankalium enthält, lässt das Selen auf Zusatz von Säuren fallen. Aber ein Verlust, scheinbar nur durch die Schmelzhitze veranlasst, liess diess Verfahren für die quantitative Analyse unanwendbar erscheinen. — In neuester Zeit wurden diese Versuche mit günstigerem Erfolge wieder aufgenommen. Es ergab sich nämlich, wie nach Wiggers' Untersuchungen zu erwarten war, dass, wenn man eine Mischung von