

XXXIV.

Die acidipathischen Oxydationsagentien.

Von

E. Lössen.

Anschliessend an die von mir als alkalipathische bezeichneten Oxydationserscheinungen, worüber ich meine Erfahrungen in diesem Journal, LXXXI, 276, niedergelegt habe, wurden in derselben Art und Weise auch die von mir acidipathische genannten Oxydationserscheinungen näher studirt. Hiernach beschäftigt sich die vorliegende Arbeit ausschliesslich mit den Oxydationsprocessen, deren Producte basisch sind, so dass die Oxydation nur in einer sauren Flüssigkeit vorgenommen werden darf.

Die acidipathischen Oxydationsagentien sind die folgenden: Die *Uehermangansäure*, die *Eisenoxydlösung*, die *Chromsäure*. — Diese drei Körper unterscheiden sich nur durch die verschiedene Energie ihrer Wirkungen.

Die Chamäleonlösung ist jedenfalls das kräftigste Oxydationsmittel für die saure Oxydation. Von allen acidipathischen Reductionsmitteln wird die Chamäleonlösung zu *Manganoxydul* reducirt, und mit Hülfe derselben lässt sich die Grenze zwischen acidipathischen und alkalipathischen Reductionsagentien scharf ziehen. Zinnoxydul, schweflige Säure, arsenige Säure, welche alle zu den stark reducirenden alkalipathischen Körpern gezählt werden, sind dennoch nicht im Stande, die Chamäleonlösung Schritt vor Schritt zu Manganoxydul zu reduciren. Es entsteht Manganoxyd, während zugleich noch erhebliche Mengen des Reductionsmittel zugegen sind. Dagegen werden andere reducirend einwirkende Verbindungen wie Kupferoxydul, Eisenoxydul leicht und normal*) durch Chamäleon

*) Wenn die Oxydation gleichen Schritt hält mit dem Zusatz des Oxydationsagens, in der Art, dass ein und dieselbe Zersetzungsgleichung zutrifft für den Oxydationsprocess in seinem ganzen Verlauf, so nenne ich solche Oxydation „normal“. — „Anormal“

oxydirt, obgleich die Reduktionskraft dieser letzteren an und für sich eine geringere ist; denn SnO sowohl als SO_2 vermögen auf Fe_2O_3 und CuO in saurer Lösung reducirend einzuwirken.

Die Chamäleonlösung ist eine Verbindung, welche äusserst leicht Sauerstoff abgibt. Dieselbe ist der Jodlösung an Oxydationsvermögen bei weitem überlegen, wie sich diess daraus ergibt, dass Chamäleon JH in Jodsäure überführt, während Jod das Manganoxydul keineswegs in Uebermangansäure überführen kann. Dennoch verschwindet diese Oxydationsenergie, sobald man die alkalipathischen Reduktionsagentien ins Auge fasst. Schweflige Säure, arsenige Säure, welche durch Jod so leicht oxydirt werden, sind nicht im Stande die Mn_2O_7 zu MnO zu reduciren. — Offenkundiger, wie in den vorgeführten Fällen kann sich der Charakter der Körper nicht aussprechen, und die Eintheilung der Oxydations- und Reduktionsagentien in alkalipathische und acidipathische ist eine ganz in der Natur der Körper begründete.

Die *Eisenoxydlösung* ($\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{NO}_5 - \text{Fe}_2\text{Cl}_3$) kann nur in einzelnen Fällen als Oxydationsagens benutzt werden, da deren Fähigkeit, Sauerstoff abzugeben, eine beschränkte ist. Aus dem schwach basischen Eisenoxyd wird das stark basische Eisenoxydul.

Die *Chromsäure* zählt zu den stärksten Oxydationsagentien. In sauren Flüssigkeiten geht bei ihrer Reduction die gelbe Farbe in die graugrüne des Chromoxyds über. — Zu beachten ist noch, dass auch die alkalische Chrom-

ist eine Oxydation, die in irgend einem Stadium, ausser dem Product der Oxydation noch Antheile des Reduktions- und Oxydationsagens unverändert enthält, so z. B. giebt die CrO_3 mit der AsO_3 in alkalischer Lösung, in gewissem Verhältniss gemischt eine Flüssigkeit, welche ausser Cr_2O_3 und AsO_5 auch noch AsO_3 und CrO_3 enthält. Chamäleon und SnO in verdünnter Lösung gemischt bilden eine Flüssigkeit, welche, ausser SnO_2 - und MnO -Salz, noch SnO - und Mn_2O_3 -Salz enthält. Dass einige Methoden bei Gegenwart lufterhaltigen Wassers zu falschen Resultaten führen, ist ein Umstand, der leicht dadurch umgangen werden kann, dass sauerstoffreies Wasser bei den Titirungen verwendet wird. Desshalb aber eine Methode anormal zu nennen, scheint mir kein Grund vorhanden.

säure eine Reihe von Körpern zu oxydiren vermag. Kupferoxydul, Eisenoxydul reduciren in saurer, so wie in alkalischer Lösung die Chromsäure normal, eine Erscheinung, die sich aber leicht erklärt, wenn man den Charakter der entstehenden Producte in Betracht zieht.

Während CrO_3 in saurer Lösung zu dem dreisäurigen Cr_2O_3 von graugrüner Farbe desoxydirt wird, entsteht in alkalischer Lösung das einbasische Cr_2O_3 von tief smaragdgrüner Farbe, welches die Rolle einer Säure spielt, wie diess bei der Thonerde, dem Eisenoxyd, überhaupt den Oxyden R_2O_3 bekannt ist. Die Chromsäure liefert daher bei der alkalischen Reduction eine schwache Säure das Chromoxyd, und es ist daher die Berechtigung vorhanden, dieselbe zu den acidipathischen und auch zu den alkalipathischen Oxydationsmitteln zu zählen.

Die acidipathischen Reductionsmittel, welche bis dahin bekannt sein dürften, sind: das Eisenoxydul, Kupferoxydul, Quecksilberoxydul, der Jodwasserstoff und Ferrocyanwasserstoff.

1) Das Eisenoxydul kann eben so scharf durch Chamäleon als durch Chromsäure gemessen werden. Es beruhen auf diesen Combinationen die Methoden von Marguerite und von Penny und Schabus.

2) Das Kupferoxydul in Salzsäure gelöst kann durch Chamäleon scharf gemessen werden. Es stützt sich hierauf die Kupferbestimmung von Schwarz und Mohr. Dass Eisenoxydsalze das Kupferoxydul normal oxydiren, zeigte H. Schiff (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXII, 372). Die Chromsäure oxydirt das Kupferoxydul ebenfalls normal. Die Endreaction ist einigermaassen erkenntlich durch die grüne Farbe des chromsauren Kupferoxyds. Man kann das Verschwinden des rothen Chamäleons als Indicator benutzen. — Die sauren Kupferoxydullösungen haben eine äusserst starke Verwandtschaft zum freien Sauerstoff; bei den Titirungen ist deshalb immer abgekochtes Wasser zum Verdünnen anzuwenden.

3) Quecksilberoxydul. — Die Chromsäure wirkt nicht auf das salpetersaure Quecksilberoxydul ein, da sich sofort chromsaures Quecksilberoxydul ausscheidet. Eisenoxyd-

salze wirken ebenfalls nicht auf das Hg_2O ein. — Die Chamäleonlösung führt das Quecksilberoxydul in Oxyd über. Die Affinität des Hg_2O zum Sauerstoff oder die Begierde des Hg_2O in HgO überzugehen ist eine geringe, namentlich in der Kälte. Oxydirt man das salpetersaure Quecksilberoxydul in concentrirter Lösung, die etwas freie Salpetersäure enthält und auf etwa 70 bis 80° erwärmt ist, mit Hülfe des Chamäleons, so erhält man ganz genau übereinstimmende Resultate, und beim langsamen Eintröpfeln gelingt es, das Hg_2O Schritt vor Schritt zu oxydiren, so dass MnO und HgO entstehen. Als Endreaction tritt die rothe Färbung momentan ein, um aber sogleich einer braunen Fällung von Manganoxyd Platz zu machen, indem in einer salpetersäurehaltigen Flüssigkeit die Uebermangansäure in der Wärme zerfällt.

4) Jodwasserstoffsäure. — Die Zersetzung des Jodwasserstoffs durch die acidipathischen Oxydationsmittel ist *immer eine normale*, wenn eine *hinreichende Quantität einer starken Mineralsäure* (ClH) zugegen ist. In ganz verdünnten Lösungen bei Gegenwart von wenig Säure wird JH nicht oxydirt; ein Beweis, dass das Oxydationsvermögen der acidipathischen Oxydationsagentien durch die Massenwirkung der Säuren erhöht wird. — Die normale Einwirkung des Chamäleons auf JH wurde von Espenschied erwiesen (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIV, 255). Die normale Einwirkung des Eisenchlorids zeigte C. Mohr (Ann. d. Chem. u. Pharm. CV, 53), diejenige der Chromsäure zeigte Casselmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIX, 129).

5) Ferrocyanwasserstoff. — Durch Oxydation geht diese Säure in Ferridcyanwasserstoff über. Letztere Säure ist, als eine Verbindung von Ferrocyan mit Ferrocyanwasserstoff anzusehen, denn $2(\text{H}_3\text{Cfy}_2) = 3(\text{H}_2\text{Cfy}) + \text{Cfy}$. Das Ferrocyan in dieser Verbindung entsteht durch Oxydation des Ferrocyanwasserstoffs. — Der Process ist also im Grunde derselbe wie bei JH . Hierbei entsteht HO und J , beim CfyH_2 dagegen entsteht HIO und Cfy , welches letzteres mit einem anderen Theil unzersetzen Ferrocyanwasserstoff sofort zusammentritt und damit Ferridcyanwasserstoff bildet. Die normale Oxydation des Ferrocyan-

wasserstoffs durch Chamäleon wurde von de Haën nachgewiesen. Eisenchlorid kann natürlicherweise nicht oxydierend auf CfyH_2 einwirken. — Chromsäure oxydirt in saurer Lösung die Ferrocyanwasserstoffsäure augenblicklich; die Endreaction mit Jodamylon ist jedoch nicht wahrnehmbar, da die Flüssigkeit sich rasch dunkel färbt. Durch Tüpfeln mit Eisenchloridlösung ist die Endreaction sehr sicher bis auf einen Tropfen zu ermitteln.

Anhang I. Unter den Oxydationsagentien bildet die Chromsäure ein Mittelglied, da dieselbe in gewisser Hinsicht zu den alkalipathischen Oxydationsmitteln gezählt werden darf*). Wie oben gezeigt, begründet sich diese Erscheinung in dem Charakter des Chromoxyds, wonach dasselbe die Rolle einer Säure spielt. Die alkalische Chromsäure verhält sich den alkalipathischen Reducionsagentien gegenüber folgendermaassen:

$\text{SO}_2, \text{S}_2\text{O}_2, \text{PO}, \text{PO}_3, \text{NO}_2$ in alkalischer Lösung werden durch die alkalische Chromsäure nicht oxydirt. Manganoxydul, Antimonoxyd und Zinnoxidul werden durch die alkalische Chromsäure mehr oder weniger oxydirt.

a) Schwefelsaures Manganoxydul mit Weinstein säure vermischt zeigt ein verschiedenes Verhalten gegen Chromsäure, je nachdem Natron oder kohlen saures Natron zugesetzt wird. Bei Gegenwart von kohlen saurem Natron wirkt Chromsäure nicht auf Manganoxydul, selbst in der Wärme nicht ein; in Aetznatron gelöst findet nach längerem Erhitzen eine Einwirkung statt. Ein höheres Oxyd des Mangans scheidet sich aus.

*) Die Chamäleonlösung ist auch hierhin zu stellen, wenn sie in alkalischer Lösung gebraucht wird, und insofern die Uebermangansäure bei der Reduction in Mangansäure übergeht. In der Regel scheidet sich jedoch bei den Oxydationen mit dem alkalischen Chamäleon unlösliches Manganoxyd ab, und es werden desshalb die Oxydationserscheinungen dieses Körpers erst in der folgenden Gruppe abgehandelt, wo die Cohäsion als Factor zur Vermittelung der Oxydation auftritt.

b) Antimonoxyd, in Weinsäure und kohlen-saurem Natron oder Aetznatron gelöst, reducirt die Chromsäure theilweise schon in der Kälte, namentlich nach längerem Stehen. Eine vollständige Oxydation tritt aber sogar beim Erhitzen nicht ein. Die arsenige Säure verhält sich unter denselben Umständen ebenso.

c) Zinnoxidul in alkalischer Lösung wird durch die Chromsäure sofort oxydirt. Die Oxydation geht normal vor sich. Eine gewogene Menge $\text{KO}, 2\text{CrO}_3$ mit einer titrirten alkalischen Zinnoxidullösung im schwachen Ueberschuss versetzt, welch letzterer dann mit titrirter Jodlösung gemessen wurde, gab bei der Berechnung sehr genau die verlangte Menge $\text{KO}, 2\text{CrO}_3$.

Von allen alkalipathischen Reductionsmitteln vermag also nur das Zinnoxidul die alkalische Chromsäure normal zu reduciren.

Anhang II. So wie die Chromsäure zu den alkalipathischen und auch zu den acidipathischen Oxydationsmitteln gerechnet werden muss, ebenso existiren einige reducirende Körper, die in alkalischer und auch in saurer Lösung oxydabel sind. Es ist diess eine intermediäre Gruppe, die sich durch die bei ihrer Anwendung entstehenden Oxydationsproducte charakterisirt. — Die Repräsentanten dieser Gruppe sind: Eisenoxydul und Kupferoxydul. Die Oxydationsproducte dieser Körper sind eigner Art. Eisenoxyd und Kupferoxyd sind basischer und zugleich saurer Natur. Dass Eisenoxyd starken Basen gegenüber sich als Säure verhält ist bekannt*); ebenso spielt das Kupferoxyd in dem Kupferoxydammoniak die Rolle einer Säure.

H. Rose hat (Chem. Centralbl. 1857. 211) zuerst dargethan, dass die basischen Oxyde bei einer jeden Sauer-

*) In Bezug auf die Säurenatur der Oxyde R_2O_3 erinnere ich an die Salze: $\text{MgO}, \text{Al}_2\text{O}_3$ (Spinell); $2\text{NaO}, \text{U}_2\text{O}_3$; $2\text{CaO}, \text{Cr}_2\text{O}_3$; $\text{KO}, \text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{aq.}$; $\text{ZnO}, \text{Cr}_2\text{O}_3$, in denen die Oxyde R_2O_3 offenbar als Säuren fungiren. Ferner bekundet sich diess noch durch die Erfahrung, dass Fe_2O_3 so wie Al_2O_3 aus dem NaOCO_2 in der Hitze je 1 Aeq. CO_2 austreiben.

stoffaufnahme von ihrem basischen Charakter einbüßen und sich dem Säurecharakter immer mehr nähern. Es müssen demgemäss die basischen Oxyde in alkalischer Lösung schon desshalb oxydabel sein, weil sie unter allen Umständen in Producte übergehen, die sich dem Alkali gegenüber als Säuren hinstellen können. — Für die nicht-basischen Desoxydationsagentien JH und $CfyH_2$ kann selbstverständlich dieser Grundsatz keine Anwendung finden.

a) Eisenoxydul ist in alkalischer Lösung ein energisches Desoxydationsmittel. Dem Alkali gegenüber kann die starke Base Eisenoxydul keine Affinitätsäusserung zeigen, hat daher ein grosses Bestreben in Eisenoxyd überzugehen, das dem Alkali gegenüber als Säure fungiren kann. — Das Eisenoxydul in Weinstein- und kohlen-saurem Natron gelöst wirkt nicht so energisch reducirend, als wenn Aetznatron vorhanden ist. Im letzteren Fall wird FeO momentan übergeführt durch Jod, Chlor, Brom, Ferridcyan- und Chromsäure und Wasserstoffhyperoxyd. In verdünnten Lösungen fällt jedoch meist Eisenoxyduloxyd nieder, was sich der ferneren Oxydation entzieht.

b) Kupferoxydul in Ammon gelöst wird sofort oxydirt durch Jod, Brom, Chlor und die alkalische Chromsäure, Ferridcyan- und Chromsäure oxydirt unter Abscheidung von ferrocyanwasserstoffsaurem Kupferoxydul, welches sich einer ferneren Oxydation entzieht. Wasserstoffhyperoxyd oxydirt momentan die ammoniakalische Kupferoxydullösung.

Alle Oxydationserscheinungen, welche ich bis jetzt in den drei Abhandlungen durchgearbeitet habe, unterscheiden sich in drei wohlcharakterisirte Gruppen: alkalipathische — acidipathische — intermediäre — zeigen aber auf der anderen Seite die durchgreifende Analogie: dass nämlich ein jedes Oxydationsagens unter dem Ausfluss zweier chemischen Affinitäten die Einwirkung seinerseits ausübt und zwar:

a) Die Abgabe des Sauerstoffs.

b) Die Wirkung des in Lösung bleibenden Products, was nach Abgabe des Sauerstoffs aus dem Oxydationsagens entsteht. Z. B. es übt das übermangansaure Kali seine oxydirende Wirkung auf Eisenoxydul aus a) durch die Affinität des O zum FeO und b) durch die Affinität des Manganoxyduls zur vorhandenen Säure. Es oxydirt das Jod die alkalische AsO_3 durch die Affinität des O zur AsO_3 und durch die Affinität des Jods zum Alkali-metall. Durch diese Auffassung ist die Gesamtgruppe der bis dahin verhandelten Oxydationsagentien scharf gekennzeichnet. Es giebt nun aber noch eine zweite Reihe von Oxydationsprocessen, welche einem Gebiete angehören, wo ausser den chemischen Affinitäten noch physikalische Affinitäten mitwirken. — Die Cohäsion — die Elasticität — die Wärme (und das Licht) spielen nach meinen Erfahrungen bei den Oxydations- und Reductionserscheinungen dieser Gattung eine Rolle.

A. Die chemischen Affinitäten, unterstützt durch die Cohäsion und Elasticität.

In allen Fällen, wo bei der Oxydation ein unlösliches Product aus dem Wirkungskreise der chemischen Verwandtschaften eliminirt wird, findet eine Modification der Oxydation statt. Ist das Product von Seiten des Oxydationsagens ausgeschieden worden, so geschieht der Oxydationsprocess unter dem Ausfluss nur einer chemischen Affinität. Es wird demgemäss das alkalische Zinnoxydul durch das alkalische Silberoxyd oxydirt, durch die Affinität des O zum SnO , denn das restirende Ag_2O ist durch seine Unlöslichkeit dem Spiel der chemischen Verwandtschaft ganz entzogen. An die Stelle der zweiten chemischen Affinität tritt also hier die Cohäsion, und es sind diese Oxydationserscheinungen sonach aufs Schärfste geschieden von den bisherigen; sie bilden den Uebergang von den „Oxydations- und Reductionsanalysen“ zu den „Fällungsanalysen“. — Es scheint mir gewiss, dass die Cohäsionskraft energischere Einwirkungen zuwege bringt, als die chemische Affinität, z. B. AsO_3 reducirt nur dann das CuO in alkalischer Lösung, wenn die Cohäsion mitwirken kann,

denn die kalische Auflösung der AsO_3 fällt aus der kalischen Kupferoxydlösung das gelbe Kupferoxydul, dagegen vermögen die ammoniakalischen Lösungen keineswegs das Kupferoxyd zu reduciren, denn es kann sich bei Gegenwart von NH_3 bekanntlich kein Cu_2O ausscheiden, es kann also auch die Cohäsion nicht zur Geltung kommen. Die Kupferoxydlösung ist übrigens das einzige Oxydationsagens, durch welches der Effect der Cohäsionskraft schlagend erwiesen werden kann. Die im Folgenden zu beschreibenden Oxydationen können selbstverständlich nicht mehr den Grundsätzen des Systems angepasst werden, denn die Cohäsion unterstützt die Oxydation derartig, dass die Action der chemischen Affinitäten zuweilen ganz überflügelt wird. Es gelingt daher mit Hülfe der Cohäsion viele Körper in saurer Lösung zu oxydiren, welche ihrer Natur gemäss durch die chemische Affinität allein nur in alkalischer Lösung normal zu oxydiren sind.

Die Eintheilung in die alkalische und saure Oxydation muss jedoch auch in diesem Gebiet beibehalten werden. Für die alkalische Oxydation ist verwendbar:

Die alkalische Kupferoxydlösung.

Die alkalische Silberoxydlösung.

Die alkalische Bleioxydlösung.

Die alkalische Wismuthoxydlösung.

Das alkalische übermangansaure Kali.

I. Die alkalische Kupferoxydlösung, erhalten durch Auflösen von Kupfervitriol in Weinsäure und Aetznatron, übt ihre Wirkung als Oxydationsagens unter Ausscheidung von Kupferoxydul aus.

SO_2 — PO_3 — PO — NO_3 — SbO_3 wirken nicht ein auf das alkalische Kupferoxyd, auch bei Siedhitze nicht. Arsenige Säure fällt das Kupferoxydul nur in der Siedhitze. Bei Gegenwart von kohlen-saurem Natron, an Stelle des Aetznatron, findet gar keine Einwirkung statt.

Unterschweflige Säure wirkt auf die selbst heisse Kupferoxydlösung nicht ein. In einer ammoniakalischen Kupferlösung oder in einer kohlen-sauren alkalischen Lösung wirkt die unterschweflige Säure reducirend, jedoch nur bei Siedhitze und nach langer Einwirkung. Kupfer-

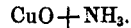
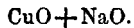
oxydul wird hierbei nicht gefällt, die Flüssigkeit wird aber wasserhell. Das Kupferoxydul befindet sich hier in einer eigenthümlichen sehr stabilen Doppelverbindung, in welcher seine Eigenschaften theilweise maskirt sind, insofern Aetznatron erst nach längerem Sieden dieses Doppelsalz zersetzt.

Die alkalische Zinnoxydullösung wirkt energisch auf das alkalische Kupferoxyd. Die Zersetzungerscheinungen sind in diesem Journal, LXXIX, 90, beschrieben. Das Eisenoxydul in Weinsäure und kohlen-saurem Natron oder Aetznatron gelöst, wird durch die alkalische Kupferoxydlösung kalt gefällt. Der missfarbige Niederschlag enthält Kupferoxydul, Eisenoxydul und Eisenoxyd. Bei Siedhitze ist die Einwirkung lebhafter. Aus einer kochenden alkalischen Kupferlösung fällt Eisenoxydul einen bräunlichen Niederschlag, der Eisenoxyd und Kupferoxydul zu gleichen Aequivalenten enthält. Ammoniak zieht aus diesem Niederschlag Kupferoxydul. Säuren, sogar Essigsäure, zersetzen diesen Niederschlag. Die heisse Lösung des weinsauren Eisenoxyduls in Aetznatron wird durch Kupferoxyd-Natronlösung als schwarzes Eisenoxydoxydul gefällt, was mit Kupferoxydul gemischt ist. Mit dem Zusatz von mehr Kupferlösung gelingt die völlige Oxydation des Eisenoxyduls zuletzt vollständig.

Manganoxydul in Weinsäure und Aetznatron gelöst entfärbt das alkalische Kupferoxyd. Beim Erhitzen fällt ein gelber Niederschlag, wahrscheinlich eine Verbindung von Kupferoxydul mit einem höheren Oxyd des Mangans nieder. Ammoniak und Essigsäure zersetzen die Verbindung. Wird zu einer siedenden alkalischen Manganlösung tropfenweise die Kupferlösung gesetzt, so fällt zuerst ein bräunlich carmoisin-farbiger Niederschlag, der durch ferneren Zusatz von Kupferlösung immer dunkler zuletzt braunschwarz wird. — Bei Gegenwart von kohlen-saurem Natron an Stelle des Aetznatrons wirkt Manganoxydul nicht auf Kupferoxyd.

Vergleicht man das Verhalten der alkalischen Kupferoxydlösung, welche Aetznatron enthält, mit derjenigen, welche Ammon enthält unter ganz denselben Verhältnissen,

so wird man ein Maass bekommen für die Wirkung der Cohäsion; denn bei einer ammoniakalischen Kupferlösung kann die Cohäsion keine Rolle spielen, dagegen kann eine Reduction leicht durch das Verschwinden der lasurblauen Farbe des Kupferoxydammoniaks erkannt werden.



- | | | |
|---------------------|------------------|-----------------------|
| 1. AsO ₃ | wirkt reducirend | wirkt nicht ein. |
| 2. SnO | wirkt reducirend | wirkt nicht ein. |
| 3. FeO | wirkt reducirend | wirkt reducirend ein. |
| 4. MnO | wirkt reducirend | wirkt nicht ein. |

Bei 1, 2 und 4 ist es demnach allein die Cohäsion, welche den Oxydationsprocess einleitet.

II. Die *alkalische Silberoxydlösung* kann nur mit Hülfe von Ammoniak dargestellt werden, denn Weinsäure verhindert die Fällung des Silberoxyds durch Natron und kohlen-saures Natron nicht. Das Silberoxyd wird aus einer alkalischen Lösung als Oxydul oder Metall gefällt. Die Versuche wurden mit einer Lösung angestellt, die Aetznatron und Ammon enthielt. Für sich allein wurde diese Lösung beim Erhitzen nicht gefällt.

SO₂, S₂O₂, NO₃ und SbO₃ reduciren die Silberlösung selbst in der Hitze nicht.

Arsenige Säure fällt schon bei gelindem Erhitzen Silberoxydul. Phosphorige Säure und unterphosphorige Säure fallen erst nach längerem Sieden metallisches Silber.

Manganoxydul fällt in Weinsäure und Ammon gelöst schwarzes Silberoxydul in Verbindung mit Manganoxyd.

Eisenoxydul fällt Silberoxydul in Verbindung mit Eisenoxyd.

Zinnoxidul fällt Silberoxydul in Verbindung mit Zinnsäure.

Kupferoxydul fällt metallisches Silber.

III. Die *alkalische Bleioxydlösung* wird erhalten durch Auflösung von Bleioxydhydrat in starker Aetznatronlauge. Die Reduction findet Statt unter Abscheidung von schwarzem Bleisuboxyd, zuweilen auch von metallischem Blei.

SO₂, S₂O₂, AsO₃, PO, PO₃, NO₃, SbO₃, MnO, Cu₂O wirken selbst bei Siedhitze nicht reducirend auf die alkalische Bleilösung.

Eisenoxydul in Weinsäure und Natronlauge gelöst reducirt in ganz gelinder Wärme das Bleioxydnatron. Bleisuboxyd in Verbindung mit Eisenoxyd fällt als grauschwarzes Pulver nieder. Ist das Eisenoxydul überschüssig, so fällt auch FeO mit nieder. In Säuren löst sich der Niederschlag zu PbO- und FeO-Salzen.

Zinnoxydul reducirt in Natron gelöst eben so leicht das Bleioxydnatron. Ueberschuss von Zinnoxydul fällt metallisches Blei; umgekehrt fällt Bleisuboxyd nieder.

IV. Die *alkalische Wismuthoxydlösung* wurde erhalten durch Auflösen des Oxyds in Weinsäure und Salzsäure und langsames Eintragen dieser Lösung in concentrirte kaustische Natronlauge.

SO₂, S₂O₂, PO₃, PO, NO₃, SbO₃, MnO, Cu₂O, AsO₃ sind ohne Einwirkung auf das alkalische Wismuthoxyd.

Eisenoxydul in Weinsäure und Aetznatron gelöst reducirt schon in gelinder Wärme unter Abscheidung von Wismuthoxydul, was frei von Eisen ist. In verdünnten Lösungen fällt erst nach längerem Stehen das Oxydul.

Zinnoxydul reducirt kalt schon das alkalische Wismuthoxyd. Der entstehende Niederschlag ist frei von Zinnsäure *).

*) In diesem Journal, LXX, 463, findet sich eine Ansicht über die Constitution des Indigblaus ausgesprochen, welche sich auf folgende Deductionen begründet. Das Indigblau wird durch FeO und SnO reducirt, wird dagegen durch SO₂ und AsO₃ nicht reducirt. Da BiO₃ und CrO₃ durch FeO und SnO auch reducirt, durch SO₂ und AsO₃ aber nicht oder nur in unerheblichen Mengen reducirt werden, so ist BiO₃ und CrO₃ ein Analogon des Indigblaus. Die Halogene Chlor, Jod etc., welche SO₂ und AsO₃ oxydiren, sind keine Analoga des Indigblaus. Das Indigblau wird daher nicht wie Jod reducirt, unter Wasserzersetzung, sondern wie BiO₃ und CrO₃ unter einfacher Sauerstoffabgabe. Indigblau ist daher ein Oxyd des Indigweiss. — Diese Vergleichung möchte aus mehr als einem Grunde gewagt erscheinen. Ich will nur auf einen derselben hinweisen, welcher das Unzulängliche des Vergleichs darthut. BiO₃ wird von FeO und SnO reducirt, indem BiO₃ sich als unlösliches Product ausscheidet, hier ist also die Cohäsion ein Factor, — dagegen ist bei der Reduction des Indigblaus durch alkalisches FeO und durch SnO das Product (Indigweiss) keineswegs unlöslich, hier spielt also die Cohäsion keine Rolle.

V. *Das alkalische übermangansaure Kali* übt die Oxydation aus unter Abscheidung eines Manganoxydes (Mn_2O_3 — Mn_2O_4 — MnO_2). Die Oxydationen sind alle normale, da sich nie ein bestimmtes Oxyd ausscheidet.

SO_2 und S_2O_2 in Natron oder kohlensaurem Natron gelöst, werden oxydirt. Die Mn_2O_7 wird zu grünem, MnO_2 dann zu braunem unlöslichen Oxyd reducirt. — PO_3 reducirt in alkalischer Lösung rasch die Mn_2O_7 zu MnO_2 , langsam zu Oxyd.

PO scheidet schon nach wenigen Secunden braunes Oxyd aus.

NO_2 wirkt sehr wenig. Nach langem Stehen wird die Mn_2O_7 zu MnO_2 reducirt.

AsO_3 , SbO_3 , SnO , FeO , MnO und Cu_2O scheiden in alkalischen Lösungen aus dem übermangansauren Kali braunes Oxyd aus.

Ueberblickt man die Oxydationserscheinungen der letzten fünf Oxydationsagentien, so zeigt sich, dass sich deren Wirkung vorzugsweise auf die metallischen Oxyde richtet. FeO , SnO , MnO und Cu_2O zeigen die energischsten Einwirkungen. Es sind diess alles Körper, die in alkalischer Lösung zum Alkali auch nicht die mindeste Verwandtschaft haben, da deren Charakter ein ausschliesslich basischer ist. Es ist daher naturgemäss, dass die Neigung dieser Verbindungen sich höher zu oxydiren, um in Körper überzugehen, die dem Alkali gegenüber mehr oder weniger als Säuren fungiren können, eine bedeutende ist, und zwar um so bedeutender wiederum, je hervortretender und ausgesprochener die Säurenatur des Products ist, welches durch die Oxydation entsteht. Sehr häufig treten die Producte des Oxydationsprocesses in Verbindung und es ist wahrscheinlich, dass die Affinität beider zum Hervorrufen des ganzen Oxydationsactes ein nicht unwichtiger Antrieb ist. So tritt z. B. bei der Oxydation des SnO durch das alkalische Silberoxyd die Zinnsäure mit dem Silberoxydul in Verbindung. Zu bemerken ist jedoch, dass die Oxydationen dieser Gattung nicht normal

sind, denn es werden, ehe noch der Process beendet ist, mit dem Product des Oxydationsagens auch Antheile des ursprünglichen Reductionsagens, in chemischer Verbindung mit gefällt. So fällt bei der Oxydation des Eisenoxyduls (was in T und NH_3 gelöst ist) durch das ammoniakalische Silberoxyd mit dem Silberoxydul auch noch Eisenoxydul nieder (H. Rose, dies. Journ. LXXI, 408).

So wird bei der Oxydation des SnO durch das alkalische Kupferoxyd neben Cu_2O und SnO_2 auch noch SnO mitgefällt (dies. Journ. LXXIX, 91).

Für die Oxydationen, bei welchen die Cohäsion ihren Einfluss äussert, und die in sauren Flüssigkeiten vorgenommen werden müssen, kann man folgende Oxydationsagentien verwenden.

Quecksilberchlorid.

Goldchlorid.

Salpetrige Säure (salpetrigsaures Kali).

I. Quecksilberchlorid oxydirt unter gleichzeitiger Abscheidung von Quecksilberchlorür. Die saure Sublimatlösung wirkt nicht auf FeO - und Cu_2O -Salze. Es wird gerade im Gegentheil Quecksilberchlorür durch Eisenchlorid und Kupferchlorid oxydirt.

Zinnchlorür wird von Quecksilberchlorid sogleich oxydirt, indem sich Calomel ausscheidet. Ist das Zinnchlorür im Ueberschuss vorhanden, so fällt nach kurzer Zeit metallisches Quecksilber nieder.

Schweflige Säure reducirt das Quecksilberchlorid in der Wärme, wenn die Lösung schwach sauer ist und die SO_2 stark vorwaltet.

Arsenige Säure reducirt das HgCl , wenn die Lösungen neutral sind und gelinde erwärmt werden. In saurer Lösung dagegen oxydirt AsO_3 den Niederschlag von Hg_2Cl wieder.

Antimonoxyd verhält sich ebenso.

Die phosphorige Säure fällt in der Wärme sogleich Hg_2Cl .

Die unterphosphorige Säure reducirt schon in der Kälte.

Alle Oxydationsprocesse des Quecksilberchlorids sind anormal, da dieselben nur durch die Massenwirkung des Reductionsmittels zu Ende geführt werden können. Einzig die Einwirkung des Zinnoxiduls auf HgCl ist eine normale, sobald man das Zinnoxidulsalz zur Sublimatlösung zusetzt.

II. Das Goldchlorid ist ein energisches Oxydationsmittel. Dasselbe übt seine Einwirkung auf die Desoxydationsagentien aus, unter Abscheidung von Gold oder Goldoxydul. FeO , Cu_2O , SO_2 , AsO_2 , PO_2 , SbO_3 , PO , Hg_2O , SnO werden oxydirt unter Abscheidung von Gold (oder AuO). JH und CfyH_2 werden desgleichen oxydirt, jedoch scheidet sich kein Niederschlag ab. — Ich zweifle nicht, dass die Goldchloridlösung zur Bestimmung einzelner Körper als Titerflüssigkeit sich eignen würde. Die Oxydationsprocesse derselben in dieser Richtung näher zu studiren, war mir wegen Mangel an Material nicht gestattet.

III. Salpetrige Säure existirt an und für sich nicht in wässriger Lösung und kann dieselbe nur in Form von salpetrigsaurem Kali als Titerflüssigkeit benutzt werden.

Die Zersetzung in sauren Lösungen findet statt, unter Sauerstoffabgabe, indem ein Oxyd des Stickstoffs gasförmig entweicht. An die Stelle der Cohäsion tritt demnach die *Elasticität*. Es sei von vorn herein bemerkt, dass die Oxydationen mit salpetrigsaurem Kali anormal sind, da man nicht in der Gewalt hat, die Säure zu NO_2 , NO oder N zu reduciren. Es hängt diess von der Temperatur, Zeit der Einwirkung, Säuregehalt der Flüssigkeit etc. ab.

FeO , Cu_2O , SnO , SO_2 werden kalt oder in gelinder Wärme schon oxydirt. Hg_2O und PO_2 werden bei andauerndem Erhitzen erst völlig oxydirt. JH wird in der Kälte und in jeder Verdünnung oxydirt. Ferrocyanwasserstoff wird ebenfalls in der Kälte leicht oxydirt; es findet hierbei jedoch eine tiefer eingehende Oxydation des Ferrocyanwasserstoffs statt.

Die bis dahin vorgeführten Oxydationserscheinungen zeigten alle das Gemeinsame, dass die Cohäsion nur allein von Seiten des Oxydationsagens zur Geltung gebracht wurde. Es giebt jedoch auch einige Fälle, wo diese physikalische Kraft von Seiten des Reductionsagens zur Wirkung kommt. Bei der Oxydation des SH durch Eisenoxydsalze ist es die Cohäsion des ausscheidenden Schwefels, welche den Process der Oxydation von Seiten des Reductionsmittel einleitet. Auch die Elasticität wird von Seiten des Reductionsagens in den Wirkungskreis gezogen. So wird die Oxydation der Oxalsäure durch Chamäleon befördert, durch die Elasticität der ausscheidenden Kohlensäure. — Bisweilen wird die Cohäsion sowohl von Seiten des Reductions- als auch von Seiten des Oxydationsmittels zur Geltung gebracht. Der SH wird in der Wärme durch AuCl_3 oxydirt, indem S und Au getrennt sich abscheiden. Zuweilen treten Elasticität und Cohäsion zusammen auf, z. B. bei der Oxydation der Oxalsäure durch AuCl_3 , wo metallisches Gold sich abscheidet und Kohlensäure gasförmig entweicht.

Am hervortretendsten in ihrer Wirkung ist die Cohäsion bei den Fällungsanalysen, hier verschwinden die chemischen Affinitäten meist bis auf Null.

B. Die chemischen Affinitäten, unterstützt durch die Wärme und Electricität.

Die Einwirkung der Wärme bei Oxydations- und Reductionsanalysen wurde schon mehrfach besprochen. Meines Wissens ist die erste titrimetrische Methode, zu deren Vollführung die Wärme unbedingt erforderlich ist, die Bestimmung der Oxalsäure mit Chamäleon gewesen.

C. Mohr machte sodann die Beobachtung, dass eine in der Kälte mit Jod gesättigte Ferrocyankaliumlösung beim Erwärmen noch mehr Jod aufnimmt unter Bildung von Ferridcyankalium; und man in dieser Weise eine Flüssigkeit darstellen könne, welche in der Hitze die rein gelbe Farbe des Ferridcyankaliums zeigt; bei dem Erkalten aber von ausgeschiedenem Jod braunroth gefärbt wird.

Fr. Mohr zeigte, dass die Bestimmung des Eisenoxyds mittelst Zinnchlorür, wo Schwefelcyankalium als Indicator dient, bei Siedhitze eine vollkommen normale werde, während diese Methode bei gewöhnlicher Temperatur eine ganz anormale ist (vergl. Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIII, 257).

Noch in höherem Grade wie die Wärme, scheint die Elektrizität die Oxydationsprocesse zu unterstützen.

Die alkalische Lösung des unterschwefligsauren Natrons wird durch Ferridcyankalium nicht oxydirt, selbst bei Siedhitze nicht. Leitet man einen schwachen galvanischen Strom (zwei Eisenzinkelemente) durch die Mischung beider Salze (bei Gegenwart von viel Aetznatron), so sieht man bald die gelbe Farbe des K_3Cfdy verschwinden. Es tritt eine Oxydation der unterschwefligen Säure ein.

Eine so auffallende Einwirkung des elektrischen Stroms habe ich bei anderen Zusammenstellungen nicht wieder beobachtet, obwohl ich eine grosse Anzahl von Versuchen in dieser Richtung angestellt habe. Ich muss es dahin gestellt sein lassen, ob die Oxydation der S_2O_2 durch K_3Cfdy der directen Einwirkung des elektrischen Stroms zuzuschreiben ist, oder ob dieselbe nur als ein secundär stattfindender Process zu betrachten ist. — Ich habe diess eine Beispiel jedoch hier angeführt, um zu zeigen, dass die Elektrizität auch im Gebiet der Oxydationsanalysen Wirkungen ausübt, die weder durch die chemische Affinität noch durch die Wärme vollbracht werden können.

Wenn bei der Bestimmung eines Körpers der Analytiker die Auswahl zwischen verschiedenen Methoden hat, so wird er jedenfalls diejenige auswählen, welche auf rationelle Grundlage sich stützt; um z. B. die arsenige Säure zu bestimmen, besitzen wir die Methoden, welche mit Chromsäure, mit Chamäleon in saurer, mit Jod in alkalischer Lösung die AsO_3 oxydiren. Alle diese Methoden können befriedigende Resultate geben; dennoch beruht allein die Methode mit Jodlösung auf rationeller Grundlage. Der Zweck meiner Arbeiten in diesem Journal

(LXXVIII, 193 u. LXXXI, 276) war der, den inneren Grund der Erscheinungen zu veranschaulichen, welche sich bei anormalen Methoden zeigen, um dadurch von vornherein ein Urtheil über die Zuverlässigkeit einer jeden titrimetrischen Methode zu empfangen. Es entstand dabei die Aufstellung eines Systems für die Oxydations- und Reductionsprocesse, welches in kurz gefassten Worten also lautet:

1. Gruppe (acidipathische) umfasst die bei der Oxydation Basen bildende Körper, welche nur in saurer Lösung durch Oxydationsmittel bestimmt werden können, die ihrerseits bei der Sauerstoffabgabe ebenfalls Basen bilden.

2. Gruppe (alkalipathische) umfasst die bei der Oxydation in Säuren übergehende Körper, welche nur in alkalischer Lösung mit solchen Oxydationsmitteln gemessen werden können, welche bei der Umsetzung eine Säure erzeugen.

3. Gruppe (intermediäre) befasst sich mit den Körpern deren, bei dem Oxydationsprocess entstehende Producte einen intermediären Charakter haben, d. h. als Basen und als Säuren fungiren, und demzufolge in sauren so wie in alkalischen Flüssigkeiten gemessen werden können.

4. Gruppe umfasst die Oxydationserscheinungen, bei denen ausser den chemischen Affinitäten noch andere physikalische Kräfte (Cohäsion — Wärme — Electricität) einwirken*).

*) Herr J. Löwenthal (dies. Journ. LXXIX, 478) hat meine Arbeit: „Oxydations- und Reductionsanalysen“, einer Kritik unterzogen. — L. findet, dass ich die Belege nicht mitgetheilt, wonach die alkalische Zinnoxidullösung gegen den im Wasser gelösten und den in der Luft vorhandenen Sauerstoff sehr empfindlich ist. Es scheint mir aber überflüssig, Belege für Thatsachen anzuführen, die längst bekannt sind.

L. findet ferner, dass die SO_2 in alkalischer Lösung nicht gemessen werden kann, weil dieselbe dann gegen Sauerstoff empfindlich ist, und schliesst daraus zurück, dass auch die Oxydation der SO_2 durch Jod (alkalisch) anormal sei. — Diese Folgerung ist mir unverständlich. L. findet dann, dass die Oxydation des SnO durch CrO_3 in saurer Flüssigkeit eine sehr genaue normale ist; er stützt

Alle diejenigen Methoden, welche sich diesem System nicht anpassen liessen, habe ich anormale Methoden ge-

sich dabei auf Versuche in einer früheren Arbeit (dies. Journ. LXXVI, 484), in welcher gezeigt wurde, dass das lufthaltige Wasser Unregelmässigkeiten hervorruft (wie solches auch schon Kessler vor langer Zeit angegeben). In dieser Arbeit findet L. ferner, dass auf Zusatz von Fe_2Cl_3 oder CuCl zum SnCl sich letzteres durch Chamäleon normal bei jeder Verdünnung titriren lasse. Betrachtet man jedoch die Beweise für diese letztere Behauptung, so findet man Analysen, welche durchschnittlich um 8 p.C. abweichen, oft aber auch 12 p.C. Differenz zeigen. — Indem nun L., auf solche Analysen gestützt, das Verhalten des Chamäleons zum SnO bei Gegenwart von Fe_2Cl_3 oder CuCl normal findet, zieht er daraus den ferneren Schluss, dass die CrO_2 auf SnO ohne Zusatz von Fe_2Cl_3 und CuCl nur allein dann anormal einwirke, wenn lufthaltiges Wasser zugegen ist. Diese Schlussfolgerungen dürften des zureichenden Grundes entbehren.

L. hat zu beweisen gesucht, dass Chamäleon auf SnCl bei Gegenwart von Fe_2Cl_3 und CuCl normal einwirke. Die Resultate sprechen gerade für das Gegentheil.

Nach den Versuchen L. wirkt der freie Sauerstoff bei Titrirungen des SnO mit Jod (in saurer Lösung) nicht ein, und er behauptet, diess Verhalten des Jods zum Zinnoxidul sei normal. Erwägt man nun die schwankenden Resultate, welche Fr. Mohr durchgängig bei den Zinnanalysen nach dieser Methode erhalten, erwägt man das Auffallende, dass Casselmann bei jeder Verdünnung der Zinnlösung weniger Jodlösung nöthig hatte, anstatt naturgemäss mehr zu verbrauchen, berücksichtigt man ferner die Thatsache, dass concentrirtes SnCl_2 mit JH in Jod und SnCl zerfällt, so ist nach meinem Dafürhalten hinreichend Grund vorhanden, die Einwirkung des Jods auf SnO in saurer Lösung eine anormale zu nennen.

Leider lassen alle unsere Reagentien auf SnO uns im Stich, sobald JH zugegen ist. Es ist desshalb unmöglich, durch ein Reagens nachzuweisen, dass SnO und J — und dass SnO , JH und CrO_2 unzersetzt unter gewissen Verhältnissen zusammen bestehen können.

Der einzige Weg zu beweisen, dass CrO_2 auf SnO bei Gegenwart von JH und Stärkelösung anormal einwirkt, ist derjenige, dass man titrimetrische Versuche mit luftfreiem Wasser anstellt, und meine Versuche in dieser Richtung haben mir zur Genüge bewiesen, dass die Quantität des Wassers die Zersetzungsgrenze zwischen SnO , JH und CrO_2 ändert.

10 C.C. SnCl + 5 C.C. ClH + Jodkaliumstärkelösung erforderten 17,9 und 18,0 C.C. Chromlösung.

10 C.C. SnCl + 10 C.C. ClH + Jodkaliumstärkelösung mit 1 Liter

nannt, ohne jedoch diese Methoden unbedingt zu verwerfen. Die anormalen Methoden geben sogar richtige Resultate, sobald der Titer der Normalflüssigkeit unter ganz denselben Verhältnissen ermittelt wird, unter welchen das Messen des zu bestimmenden Körpers vorgenommen wurde. Es werden solche Analysen also nur durch ein Vergleichen ausgeführt. Solche Methoden wird man nach meinem Dafürhalten jedoch nur dann anwenden, wenn man keine Auswahl besitzt, wie diess z. B. bei der Bestimmung der Molybdänsäure durch Chamäleon der Fall ist.

Man kann durch die Masseneinwirkung eines Oxydationsagens einen Körper zuletzt oxydiren, wenn derselbe nicht im System steht. Es gelingt z. B., die AsO_3 durch einen grossen Ueberschuss von CrO_3 in saurer Lösung in AsO_5 überzuführen. Das Gleiche gilt von den Reductionen. Eine Eisenoxydsalzlösung lässt sich nur durch die Masseneinwirkung der schwefligen Säure völlig reduciren. Eine Kupferoxydlösung lässt sich nur durch die Masseneinwirkung des Zinnchlorürs völlig reduciren. — Auf solche Reactionen stützen sich die Restmethoden. (Kessler's Bestimmungen der AsO_3 mit überschüssiger CrO_3 und Bestimmung der letzteren mit Eisenoxydullösung). Solche Methoden haben nur so lange Berechtigung zu ihrer Existenz, als Methoden auf directe Oxydation sich stützend, nicht existiren.

Für die volumetrische Analyse hat die Durcharbeitung der Oxydations- und Reductionerscheinungen auch einigen Erfolg gehabt. Einige neue Combinationen halte ich einer praktischen Anwendung fähig.

Das Ferridcyankalium ist ein Agens für Oxydationen bei Gegenwart von ätzenden Alkalien. SO_2 , AsO_3 , SbO_3 und SnO in Aetznatron gelöst werden durch K_3Cfdy in

in Kohlensäureatmosphäre ausgekochtem Wasser versetzt erforderten 16,9 C.C. Chromlösung.

Die übrigen von L. angeregten Punkte haben im Verlauf dieser Arbeit ihre Erledigung gefunden. — Die Angabe L., dass Zinnoxidul und Eisenoxydul in doppelt-kohlensaurem Natron gelöst, die Chromsäure nicht mehr reduciren, ist meinen Versuchen zufolge unrichtig.

der Wärme oxydirt und die Endreaction kennzeichnet sich scharf durch die gelbe Farbe des überschüssigen K_2Cfdy . — Ferner haben sich das $AuCl_3$ und das HO_2 als Titerflüssigkeiten erwiesen, die einer vielfachen Anwendung fähig sind.

Den 18. Januar 1861.

XXXV.

Ueber Bibrombernsteinsäure und künstliche Weinsäure

Den in einer früheren Mittheilung angedeuteten nahen Zusammenhang zwischen Bernsteinsäure, Aepfelsäure und Weinsäure (dies. Journ. LXXVIII, 341) haben W. Perkin und F. Duppa experimentell nachgewiesen, durch Ueberführung der Bernsteinsäure in Weinsäure. (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. Vol. XIII, p. 103*). Sie haben diese Umwandlung mittelst der Bibrombernsteinsäure bewerkstelligt deren Darstellung folgende ist.

Man erhitzt gleiche Volumen Succinylchlorid und Brom, in einer starken Glasröhre eingeschmolzen, mehre Stunden lang bis 130° , öffnet die erkaltete Röhre mit grosser Vorsicht, damit der stürmisch entweichende Bromwasserstoff nicht den Inhalt herausschleudere und behandelt die ölige Flüssigkeit, in welcher der Hauptbestandtheil Bibromsuccinylchlorid ist, zuerst mit dem 3fachen Volum Wasser. Hierbei scheidet sich schon eine ziemliche Quantität von Bibrombernsteinsäure krystallisirt aus und diese wäscht man auf einem Filter mit Wasser aus, löst sie in nicht zu concentrirtem kohlen-sauren Natron auf und trennt diese Lösung durch Filtration von einer geringen Beimengung einer öartigen Substanz. Die Lösung des bibrombernsteinsäuren Natrons versetzt man mit Salpetersäure und die hierbei ausgeschiedene Säure wäscht man mit kaltem Wasser aus.