

XI. *Beiträge zur näheren Kenntniß der Xanthogensäure und ihrer Verbindungen;*
von W. C. Zeise¹⁾.

Die vorliegende Untersuchung habe ich hauptsächlich in der Absicht unternommen, die *Zusammensetzung* der Xanthogensäure genauer zu ermitteln als es früher von mir geschehen ist. Bei meiner älteren Analyse war nämlich die Wasserstoffmenge nicht direct bestimmt worden, und ein nicht wohl überlegter Zusatz von Borsäure zu dem Kalisalze (dem einzigen Salze, welches ich damals anwandte) hatte die Kohlenstoffmenge sehr unsicher gemacht, weil die Mischung des Salzes mit jener Säure (übereinstimmend mit dem, was ich schon in meiner früheren Abhandlung (von 1825) bemerkt habe) sich schwerlich ohne Verlust einer nicht unbedeutenden Menge Xanthogensäure bewerkstelligen läßt.

Außerdem habe ich einige andere Versuche mit den hieher gehörigen Stoffen angestellt, theils zur Prüfung einiger Hypothesen über die Zusammensetzungsweise der Xanthogensäure-Verbindungen überhaupt, theils aber zur Erlangung einer näheren Kenntniß mehrerer derselben in verschiedenen anderen Rücksichten. Dieser Theil der Untersuchung ist unstreitig bei weitem nicht vollkommen und vollständig; allein da ich die Fortsetzung derselben wenigstens eine Zeit lang aufschieben muß, und sie selbst in ihrem mangelhaften Zustande Resultate darbietet, die vielleicht Andern bei Untersuchungen derselben Art nütz-

1) Vom Hrn. Verfasser mitgetheilte Uebersetzung einer der Königl. Dänischen Gesellschaft der Wissenschaften gehörigen, aber noch nicht gedruckten Abhandlung. Ein vorläufiger Abriss von dieser Untersuchung wurde bereits in Bd. XXXII S. 305 dies. Ann. mitgetheilt.

lich seyn können, so habe ich diese Gelegenheit, dieser Resultate zu erwähnen, nicht unbenutzt lassen wollen. Sie können als (zum Theil, wenn man will, fragmentarische) Zusätze zu meiner ersten hierher gehörenden Arbeit (von 1822) betrachtet werden, welche nur die Bildung, Darstellung und Eigenschaften jener Verbindungen zum Gegenstande hatte.

Analytische Untersuchungen.

§. 1.

Zu den Analysen habe ich angewandt: die Kalium-, Natrium-, Barium-, Blei- und Kupfer-Verbindung, eine vollständige Analyse jedoch nur mit der ersten angestellt.

Das *Kalisalz* wurde dargestellt zum Theil durch Neutralisirung einer alkoholischen Kaliauflösung mittelst Schwefelkohlenstoffs, zum Theil durch allmähliges Hinzuthun einer angemessenen Menge Kalihydrat zu einer alkoholischen Auflösung von Schwefelkohlenstoff. Bei letzterem Verfahren ist die Beimischung eines färbenden Stoffs am wenigsten zu befürchten. Das Eintrocknen geschah im Vacuum, erst über Chlorcalcium und zuletzt gewöhnlich über Schwefelsäure.

Das *Natronsalz* wurde blofs auf erstere Weise dargestellt. Da sich aber nach Verdampfung des Alkohols über Chlorcalcium theils eine völlig ungefärbte krystallinische Masse (davon einiges wie eine Eistrinde, anderes wie wohl gestaltete rhomboidische Blätter aussah), theils eine gelbfarbige büschelförmige Masse gebildet hatte, so wurde erstere wieder in Alkohol aufgelöst und völlig eingetrocknet, letztere aber in Wasser aufgelöst, die Auflösung eingedampft, bis sich ein aus nadelförmigen Krystallen bestehender Brei gebildet hatte. Dieser wurde auf Löschpapier gebracht, durch Drücken zwischen mehreren Lagen desselben gänzlich von dem Färbenden befreit und endlich über Schwefelsäure getrocknet. In dem

Folgenden bezeichne ich die erste Portion mit α , die andere mit β .

Die Darstellung der angewandten Portion *Barytsalz* wurde folgendermaßen bewirkt. Zu fein geriebenem wasserfreien Baryt wurde eine Auflösung von Schwefelkohlenstoff in wasserfreiem Alkohol hinzugethan, die Mischung einige Stunden lang fleißig umgeschüttelt, dann, während die Flüssigkeit noch freien Schwefelkohlenstoff enthielt, filtrirt, und endlich unter wiederholtem Auspumpen so geschwind als möglich über den angeführten Trocknungsmitteln eingetrocknet.

Die *Bleiverbindung* war durch Anwendung von salpetersaurem Bleioxyd und Kalixanthat so erhalten, daß zuerst jenes im Ueberschuß zu diesem, und dann eine Portion Xanthat hinzugethan wurde, bis letzteres im Ueberschuß war. Nur durch diesen Umweg kann man sicher seyn, ein Product zu erhalten, das sowohl während des Vorhandenseyns jenes Ueberschusses entstanden ist, als sich zugleich durch Filtriren gut absondern läßt. So lange nämlich während des Hinzuthuns der Bleiauflösung noch etwas von der zuerst angewandten Portion Xanthat nicht zersetzt ist, geht der noch sehr fein zertheilte Niederschlag mit der Flüssigkeit durch das Papier; durch das Hinzukommen des Bleisalzes im Ueberschuß wird aber die Flüssigkeit klar, indem der Niederschlag sich in große Flocken sammelt, und jetzt ist ein hinzugefügter Ueberschuß von Xanthat, selbst nach gehörigem Umrühren der Flüssigkeit, dem Filtriren nicht hinderlich.

Die *Kupferverbindung* (die, wie unten dargethan werden wird, ein Oxydulsalz ist, wenn jene andern für Oxydsalze genommen werden) kann nicht geradezu telst *wässriger* Auflösungen rein erhalten werden. Die zu der Analyse bestimmte Portion wurde also dargestellt durch Fällung einer alkoholischen Auflösung des Kalisalzes mittelst einer alkoholischen Auflösung von Ku-

pferchlorid, auch mit Anwendung von jenem im Ueberschuß. Der auf dem Filtrum gesammelte Niederschlag wurde ausgewaschen, erst mit Alkohol, bis das Abgelaufene mit Wasser keine Trübung gab, die einem aufgelösten ölichten Körper zugeschrieben werden könnte, und dann mit Wasser bis zur völligen Absonderung von Kaliumchlorid.

Keins von diesen Präparaten war vor der Analyse derselben lange aufbewahrt gewesen.

§. 2.

Durch bloßes Stehen über Chlorcalcium in verdünnter Luft können jene Xanthate (das Baryt und vielleicht noch das Natronsalz ausgenommen) auf den Punkt gebracht werden, daß sie bei nachheriger Anwendung von Schwefelsäure als Trocknungsmittel nichts oder wenigstens höchst unbedeutend an Gewicht verlieren. Die Blei- und Kupferverbindung können, ohne irgend eine Veränderung zu leiden, in freier Luft denselben Grad von Trockenheit erlangen; und wenigstens das Kalisalz verliert, zufolge mehrer darüber angestellten Versuche, durchaus nichts bei Erhitzung im Destillirapparat, bevor es nicht die Temperatur von ungefähr 200° erreicht, bei der es, unter Rothwerdung, Xanthogenöl giebt. Daß die übrigen Salze sich höchst wahrscheinlich im Wesentlichen eben so verhalten, wird die Folge lehren. Uebrigens ist hier immer nur die Rede von Quantitäten, deren Gewicht nach gehörigem Stehen über Schwefelsäure in verdünnter Luft bestimmt wurde.

§. 3.

Die Zusammensetzung jener Salze, hinsichtlich des Verhältnisses der Base und Säure ist meistens durch Verwandlung derselben in Sulfate bestimmt worden, und überall habe ich diese durch Digestion, erst mit schwächerer, dann mit stärkerer in mehreren Portionen hinzugefügter Salpetersäure, und Eintrocknen nebst Glühen bis zur völligen Abtreibung der in großem Ueberschuß

erzeugten Schwefelsäure bewirkt. In einigen Fällen wurde, in Rücksicht auf die mögliche Verflüchtigung unzersetzter Xanthogensäure, obwohl zum Ueberflufs, ein wenig Schwefelsäure hinzugethan. Der Anfang ist mit ziemlich schwacher Salpetersäure zu machen, um Verlust durch zu heftige Einwirkung zu vermeiden. Die Verwandlung wurde in demselben Platintiegel vorgenommen, worin das angewandte Xanthat auf's Neue, vor der Bestimmung seines Gewichts, gehörig in verdünnter Luft über Schwefelsäure gestanden hatte. Der Tiegel stand während der Digestion (ja gewöhnlich selbst während des Glühens) in einer gehörig weiten Platinschale, wodurch einem möglichen Verlust, durch Verspritzung, auf das Genaueste vorgebeugt werden konnte. Das geglühte Sulfat wurde in einigen Fällen vor der Bestimmung des Gewichts über Schwefelsäure abgekühlt, und in allen den hier benutzten Versuchen war es, bei eigends angestellter Prüfung (unter andern auf beigemischte Kohle), rein befunden worden.

Zu der Zersetzung ist hier Salpetersäure der Schwefelsäure vorzuziehen, denn bei der letzteren entsteht leicht eine Beimischung von Kohle. Diefs findet, versteht sich, noch mehr statt, wenn man die Verwandlung durch eine einfache Tiegelverbrennung des Xanthats bewirken will.

§. 4.

Die zur obigen Bestimmung gehörenden Versuche waren nun folgende:

a) 0,428 Grm. *Kalixanthat* gaben 0,2325 Grm. schwefelsauren Kalis, also 100 Theile Xanthat 54,3224 Theile Sulfat, und folglich 29,368 Theile Kali.

b) Eine auf gehörige Weise abgewogene Menge einer frisch bereiteten Auflösung von Kalihydrat in Alkohol, die 0,94134 Grm. Kali enthielt ¹⁾, wurde mit Schwefel-

1) Das Mengenverhältnifs des Kali in dieser Auflösung bestimmte ich dadurch, dafs ich eine abgewogene Menge sogleich mit Schwefelsäure übersättigte, eintrocknete und glühte, sie dabei nach üb-

felkohlenstoff neutralisirt, und darauf in verdünnter Luft, erst über Kalihydrat, nachher über Schwefelsäure eingetrocknet. Das Gewicht des hervorgebrachten Kalixanthats war 3,233 Grm., welches für 100 Th. Xanthat 29,12 Kali giebt ¹). Wir haben dergestalt für 100 Th. Kalixanthat:

Kali	29,244
Xanthogensäure	70,756

und die Zahl für 1 Grundtheil Xanthogensäure ist darnach also (wenn jenes Salz für eine Verbindung gleicher Grundtheile Base und Säure angenommen wird): 1427,3.

Zu Folge des Hauptresultats der Analyse sind die Grundbestandtheile der Xanthogensäure:

4 Grundtheile Schwefel	804,660
6 - Kohlenstoff	458,622
10 - Wasserstoff	62,397
1 - Sauerstoff	100,000
	<hr/> 1425,679

und dieses giebt dann für 100 Theile Kalisalz:

Kali	29,268
Xanthogensäure	70,732.

c) 1,582 Grm. *Natronsaltz* (α) gaben 0,780 Grm. schwefelsauren Natrons, welches für 100 Th. Natronxanthat 21,605 Th. Natron macht.

d) 0,9665 Grm. *Natronsaltz* (β) gaben bei gleicher Behandlung 0,4735 Grm. Sulfat, welches für 100 Th. Xanthat 21,468 Natron macht.

Das Mittel aus diesen beiden Zahlen ist 21,536, also enthalten 100 Theile Natronxanthat:

licher Weise in dem Dampf von kohlensaurem Ammoniak haltend, bis reines Kalisulfat übrig blieb.

2) Meine älteren (1825 beschriebenen) Versuche, bei denen das Kalisalz durch einen Strom von Salzsäureluft in Kaliumchlorid verwandelt wurde, gaben 29,7 Procent Kali.

Natron	21,536
Xanthogensäure	78,464.

Nach jenem Hauptresultat berechnet, erhalten wir:

Natron	21,518
Xanthogensäure	78,482.

e) 1,5415 Grm. *Barytxanthat* gaben 0,949 Grm. Barytsulfat, welches für 100 Xanthat macht:

Baryt	40,402
Xanthogensäure	59,598.

Die Berechnung nach dem Hauptresultat giebt:

Baryt	40,1619
Xanthogensäure	59,8381.

f) 0,9025 Grm. *Bleixanthat* gaben 0,609 Grm. Bleisulfat. Also gab der Versuch für 100 Th. Bleixanthat:

Bleioxyd	49,638
Xanthogensäure	50,362.

Die Berechnung giebt:

Bleioxyd	49,447
Xanthogensäure	50,553.

g) 1,2055 Grm. der *Kupferverbindung* wurden durch Behandlung mit Salpetersäure völlig zersetzt, und die getrocknete Masse erhitzt, bis sie eine Zeit lang einen starken Schwefelsäuredampf gegeben hatte. Dann wurde sie aufgelöst und das Oxyd durch einen Ueberschuss von Kalilauge aus der siedenden Flüssigkeit völlig ausgefällt. Gehörig ausgewaschen und getrocknet, wurde es nun nebst dem Filtrum mit gehöriger Vorsicht erhitzt. Nach dem Glühen wurde ein wenig Salpetersäure hinzugegeben und die Masse dann abermals hinlänglich durchgeglüht ¹⁾. Das Gewicht des so erhaltenen Oxyds war, nach Abzug der Asche von dem Filtrum, 0,508 Grm.

1) Diese letzte Behandlung ist, nach meiner Erfahrung, immer in solchen Fällen anzurathen, um Beimischung von Oxydul zu vermeiden, wenn bei der Anwendung eines Platintiegels eine zur Verbrennung der Kohle vom Filtrum hinlängliche Hitze gegeben worden ist.

Diefs giebt für 100 Theile des Kupfersalzes 42,14 Kupferoxyd.

Nach dem oben erwähnten Hauptresultat sollten 25,799 Th. Oxyd erhalten worden seyn, wenn jene Verbindung ein Oxydsalz wäre. Aber 42,14 Kupferoxyd geben 38,0 Oxydul, und die Berechnung giebt, wenn die Kupferverbindung für ein Oxydulsalz angenommen wird, 38,824 Oxydul. Unbezweifelt ist also, wie schon bemerkt, diese Verbindung ein Oxydulsalz, und wir haben folglich hier:

	Nach dem Versuche.	Nach der Berechnung.
Oxydul	38,0	38,824
Xanthogensäure	62,0	61,176.

Uebereinstimmend mit dieser, in Bezug auf die andern hier erwähnten Xanthate, anomalen Zusammensetzung zeichnet sich das Kupfersalz, wenn es vermittelst *wässriger* Auflösungen zubereitet ist, durch einen eigenthümlichen starken Geruch aus, da hingegen die andern, und namentlich das im wesentlichen auf dieselbe Weise dargestellte Bleisalz, erst bei längerer Aufbewahrung einen Geruch von einiger Bedeutung annehmen. Diesen eigenthümlich riechenden Körper muß man sich natürlicherweise hervorgebracht denken durch Zersetzung eines Grundtheils Xanthogensäure vermittelst eines Grundtheils Sauerstoff des angewandten Kupferoxydsalzes, oder, wenn man will, zweier Grundtheile Chlor, bei der Anwendung von Kupferchlorid. Er klebt dem durch wässrige Auflösungen dargestellten Kupfersalze an, nicht bloß nachdem es lange Zeit der freien Luft ausgesetzt gewesen ist, sondern selbst nachdem es lange, unter wiederholtem Auspumpen, in verdünnter Luft gestanden hat. — Ich habe verschiedene Versuche angestellt, um zu einer näheren Kenntniss von der Beschaffenheit desselben zu gelangen, bisher aber ohne ein genügendes Resultat.

Mit der zusammengesetzten Wirkung, durch welche

das Kupfersalz gebildet wird, steht sicher auch das Phänomen in Verbindung, daß sich während des Fällens (sowohl bei wässrigen als bei alkoholischen Auflösungen) stets einen Augenblick eine schwarzbraune Farbe zeigt, ehe der Niederschlag die gelbe Farbe annimmt, da hingegen der Bleiniederschlag unter denselben Umständen sogleich ungefärbt erscheint. Nur wenn das Xanthat nicht ursprünglich frei vom Sulfuret gewesen, oder bei langer Aufbewahrung damit verunreinigt worden ist, giebt es mit salpeter- oder essigsaurem Bleioxyd einen gefärbten (gewöhnlich röthlichbraunen) Niederschlag, und dann insonderheit bei der Anwendung sehr starker Auflösungen.

§. 5. .

Die Bestimmung des Mengenverhältnisses des *Schwefels* habe ich direct nur mit dem Kalisalz vorgenommen, und selbige sowohl analytisch als (gelegentlich) synthetisch bewerkstelligt. Bei der ersteren, die unläugbar die sicherste ist, habe ich dasselbe Verfahren angewandt, dessen ich mich bei der Analyse des Quecksilbermercaptids bediente; ich habe nämlich das Salz zum Behufe seiner Verbrennung nicht bloß mit einem mit kohlenaurem Natron gemischten Kupferoxyd gemengt, sondern auch noch mit einem solchen Gemische überschüttet, dann die Masse verbrannt, durch Sieden mit Wasser gehörig ausgelaugt und nun die filtrirte Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt. Wenn dieß Verfahren mit der in meiner Abhandlung über das Mercaptan ¹⁾ bezeichneten Umsicht ausgeführt wird, giebt es in solchen Fällen ein sehr zuverlässiges Resultat.

Die bei der Bestimmung des Schwefels in ähnlichen Zusammensetzungen gewöhnliche Behandlung mit Salpetersäure oder mit Königswasser, hat, selbst bei Anwendung der möglichsten Vorsicht auf die Nebenumstände, hier bedeutenden Verlust zur Folge. Eben das gilt, und zwar noch mehr, von der unmittelbaren Abtrennung mit

1) S. diese Annalen, Bd. XXXI S. 412.

einem Gemisch von kohlensaurem Natron oder Kali mit Salpeter oder chloresurem Kali in einem *Tiegel*.

Auf angegebene Weise gaben nun 0,348 Grm. Kalixanthat (nach Abzug der Asche vom Filtrum) 1,0065 Grm. schwefelsauren Baryts, und dieses macht für 100 Theile Kalixanthat:

Schwefel 39,904.

Nach dem Hauptresultat hätten erhalten werden sollen:
39,9217 Th. Schwefel ¹⁾).

Der hieher gehörige synthetische Versuch ist ein Theil des oben angeführten zur synthetischen Bestimmung der Kalimenge. Als nämlich die in einem wohl zupfropfbaren Glase abgewogene alkoholische Kalialösung, worin sich 0,94134 Grm. Kali befanden, durch Schwefelkohlenstoff neutralisirt worden war, hatte sie 1,51 Grm. an Gewicht gewonnen, so daß folglich 100 Th. Kali zur Neutralisation 160,40 Grm. Schwefelkohlenstoff erfordern würden. Diefes giebt für 100 Th. Kali 134,792 Schwefel, folglich für 29,268 Th. Kali (die Menge des Kali in 100 Th. Kalixanthat nach dem Hauptresultate) und also für 100 Th. Kalixanthat:

Schwefel 39,451 ²⁾).

§. 6.

Kohlenstoff und *Wasserstoff* wurden bestimmt, sowohl für das Kalisalz als für das Bleisalz. Die Kohlen-
säure

- 1) Ein anderer auf dieselbe Weise ausgeführter Versuch, bei dem aber der schwefelsaure Baryt sich fortdauernd etwas gefärbt hielt, (vermuthlich in Folge einer nicht wohl gelungenen Verbrennung des dabei angewandten ziemlich großen Filtrums), gab 41 Proc. Schwefel. Mein älterer, auf eine etwas verschiedene Weise angestellter Versuch (s. meine erwähnte Abhandlung) hatte 41,73 Proc. gegeben; aber bei diesem war der aus einer salpetersauren Auflösung erhaltene Niederschlag vermuthlich nicht mit aller in diesem Falle nothwendigen Sorgfalt ausgewaschen worden.
- 2) VVollte man die bei demselben Versuche gefundene Kalimenge (29,12) zum Grunde legen, so würde die Schwefelmenge 39,25 Procent.

säure wurde überall durch Sauerstoffgas, das man aus einer Hinterladung von geschmolzenem chloresäuren Kali und Oxyd entwickeln liefs, völlig aus der Verbrennungsröhre ausgetrieben. Bei einigen Versuchen wurde sie ursprünglich nach dem Maafse bestimmt, bei andern wurde sie geradezu in einer passenden, mit einem Luftsammler verbundenen Rohrvorlage durch Kalilauge aufgefangen ¹⁾).

Den Einflufs des anhangenden Wassers suchte ich bei der Bestimmung der Wasserstoffmenge in den meisten Fällen dadurch zu vermeiden, dafs ich die Hinter- und Vorderladung so heifs als möglich hineinbrachte und die Wassermenge für eine Quantität Oxyd, der zur Mischung angewandten gleich, voraus bestimmte. Die angewandte Sorte Kupferoxyd war übrigens sehr wenig hygroskopisch. — Das Austrocknen durch wiederholtes Auspumpen etc. fand ich hier nicht angemessen; denn eine genaue Mischung von Kalixanthat und Oxyd giebt sogar bei einer Temperatur unter 100° den oben erwähnten Geruch, der das durch wässrige Auflösungen dargestellte Kupfersalz auszeichnet. — Alle hier beschriebenen Verbrennungen wurden bei Ofenfeuer vorgenommen.

§. 7.

Die zur Bestimmung des *Kohlenstoffs* gehörigen Resultate sind folgende:

a) 0,2035 Grm. Kalixanthat gaben bei einem Versuche, der ausschliesslich für die Kohlenstoffmenge vorgenommen, und wobei daher die Kohlensäure eigentlich dem Maafse nach bestimmt wurde, 0,1712 Grm. Kohlensäure. Diefs giebt für 100 Th. Kalixanthat:

1) Diese Anwendung des Sauerstoffgases bringt auch das Gute mit sich, dafs man bequemer als sonst das Wasser gehörig in der Röhre vortreiben kann, worauf man bei der Anwendung meiner, an einem andern Orte beschriebenen, Methode, besonders Ursache hat, Werth zu legen. — Selbst bei einer ziemlich lebhaften Entwicklung des Sauerstoffgases strömte übrigens äufserst wenig, oder keine Kohlensäure durch.

Kohlenstoff 23,262.

(Die Vorderladung hatte hier einen Zusatz von braunem Bleioxyd.)

b) 0,313 Grm. Kalixanthat gaben bei einem auf dieselbe Weise ausgeführten Versuche, nur daß Mangansuperoxyd statt Bleioxyd angewandt wurde, 0,253843 Grm. Kohlensäure. Diefs giebt für 100 Th. Kalixanthat:

Kohlenstoff 22,4252.

c) 0,490 Grm. Kalixanthat gaben bei einem Versuche, der zugleich die Wasserstoffmenge bestimmte, wobei die Kohlensäuremenge geradezu dem Gewichte nach bestimmt und wobei braunes Bleioxyd benutzt wurde, 0,390 Grm. Kohlensäure, also für 100 Th. Kalixanthat:

Kohlenstoff 22,008.

d) 0,423 Grm. *Bleixanthat* gaben 0,2475 Grm. Kohlensäure, ebenfalls unmittelbar durch Wägung bestimmt. Diefs giebt für 100 Th. *Bleixanthat* 16,179 Kohlenstoff, oder für 100 Th. Kalixanthat:

Kohlenstoff 22,637.

Als directes Erfahrungsergebniss haben wir dergestalt durch diese vier Versuche zusammengekommen für 100 Th. Kalixanthat:

Kohlenstoff 22,583.

Die angenommene Zusammensetzung giebt 22,637 Kohlenstoff.

§. 8.

Für den *Wasserstoff* haben wir folgende Resultate:

a) 0,4205 Grm. Kalixanthat gaben bei einem, ausschließlich für den Wasserstoff, und daher, mit Anwendung einer Vorderladung, der geglühtes kohlen-saures Natron zugesetzt war, angestellten Versuche, nach Abzug von 0,005 Grm. für anhängendes Wasser (s. §. 6.), 0,121 Grm. Wasser. Diefs giebt für 100 Th. Kalisalz:

Wasserstoff 3,195.

b) 0,303 Grm. Kalisalz gaben bei einem Versuche, wobei die Ladung durch einiges Stehen mit Chlorcalcium

in verdünnter Luft, aber ohne wiederholtes Auspumpen und ohne Erhitzung (s. §. 6) ausgetrocknet, und wobei auch feingeriebenes Mangansuperoxyd zu der Vorderladung gesetzt war ¹⁾, 0,096 Grm. Wasser. Diefs giebt für 100 Th. Kalixanthat:

Wasserstoff 3,518.

c) 0,4745 Grm. Kalisalz gaben bei einem Versuche, blofs für die Wasserstoffmenge und ohne einigen Zusatz ²⁾ zu der Vorderladung, nach Abzug von 0,0055 Grm. für anhängendes Wasser in der Ladung, 0,135 Grm. Wasser. Diefs giebt für 100 Th. Kalixanthat:

Wasserstoff 3,159.

d) 0,490 Grm. Kalisalz gaben bei dem §. 7 c erwähnten Versuche für die Kohlenstoffmenge, nach Abzug von 0,007 Grm. anhängendes Wasser, 0,132 Grm. Wasser. Diefs giebt für 100 Th. Kalixanthat:

Wasserstoff 2,9916.

e) 0,423 Grm. *Bleixanthat* gaben bei dem §. 7 d erwähnten Versuche, wobei die Vorderladung auch ohne Zusatz war, nach Abzug von 0,004 Grm. anhängendes Wasser, 0,0840 Grm. Wasser. Diefs giebt für 100 Th. *Bleixanthid* 2,2052 Wasserstoff oder für 100 Th. Kalixanthat:

Wasserstoff 3,0854.

Als Mittel dieser fünf Versuche erhalten wir für 100 Th. Kalixanthat:

Wasserstoff 3,189 ³⁾.

Die angenommene Zusammensetzung des Kalisalzes giebt 3,09576 Proc. Wasserstoff.

- 1) Ein Unfall mit dem Kohlensäuresammler hinderte hier die Bestimmung der Kohlenstoffmenge.
- 2) Im Ganzen genommen hatte ich hier Grund diesen für überflüssig anzusehen.
- 3) Will man den Versuch b ausschliessen, der natürlicherweise leicht zu viel gegeben haben möchte, so erhält man 3,008 Wasserstoff.

§. 9.

Dafs die Xanthate Sauerstoff enthalten, folgt daraus, dafs sie, selbst im völlig ausgetrockneten Zustande, bei der trocknen Destillation Kohlensäure in Menge geben; und die Versuche haben dergestalt für 100 Th. an *Alkali gebundener* oder *mit einer Base vereinigter Xanthogensäure* gegeben:

Schwefel	56,411
Kohlenstoff	31,930
Wasserstoff	4,508
Sauerstoff	7,151

Die Berechnung giebt, wenn, wie angeführt, die Elemente in 1 Grundtheil Xanthogensäure 4S 6C 10H 1O sind, für 100 Theile:

S.	56,440
C.	32,169
H.	4,377
O.	7,014.

und es ist dergestalt jetzt gewifs kein anderes Zusammensetzungsverhältnifs annehmbar.

§. 10.

Setzt man zu einem Xanthat Schwefel- oder Salzsäure, so erhält man bekanntlich einen schweren ölichten Körper, der lebhaft wie Säure auf die Probefarben wirkt, mit der abgesonderten Base wieder das angewandte Salz giebt, kurz sich auf jede Weise, wie die Säure des Salzes ausgeschieden im unzersetzten Zustande verhält. *Wird dieselbe einer erhöhten Temperatur ausgesetzt, so verwandelt sie sich völlig in Alkohol und Schwefelkohlenstoff.* Eine Wärme von 24° C. ist hinreichend diese Verwandlung einzuleiten, es entwickelt sich dabei Wärme, und sie findet statt sowohl bei der von allem anhangenden Wasser befreiten Säure, als bei der Anwesenheit von reinem Wasser ¹⁾).

1) Die Anwesenheit einer anderen Säure, namentlich Salz- oder Schwefelsäure, scheint die Wirkung zu verzögern.

Da dieser Satz für die gegenwärtige Untersuchung sehr wichtig ist, will ich eine ausführliche Beschreibung der ihm zum Grunde liegenden Versuche geben.

Eine starke Auflösung einer Portion wohl getrockneten Kalixanthats wurde auf die aus meiner ersten Abhandlung bekannte Weise mittelst Salzsäure zersetzt. Die ausgeschiedene wohl ausgewaschene Säure wurde, zuletzt durch einiges Stehen mit Chlorcalcium, vom Wasser befreit. Die angewandte Salzauflösung und Salzsäure waren vor der Zusammenmischung stark abgekühlt, so wie auch die ausgeschiedene Säure bei den nachmaligen Behandlungen in einer möglichst niedrigen Temperatur gehalten worden. Ich erhielt sie dergestalt in einem vollkommen durchsichtigen und fast farblosen Zustande.

Sie wurde nun schnell in einen langhalsigen Destillirkolben gethan, welcher mit einer zur Luftentwicklung eingerichteten und mit Eis umgebenen Vorlage verbunden war. Die Temperatur der Luft war an dem Tage 24° C. Einige Minuten nach der Aufstellung des Apparates war die Säure in voller Zersetzung begriffen, indem nämlich die Flüssigkeit jetzt ihre Durchsichtigkeit verloren und sich durch eine beträchtliche Selbsterwärmung in lebhaftes Wallung versetzt hatte, so daß sich dadurch in sehr kurzer Zeit eine bedeutende Menge einer wasserklaren Flüssigkeit in der Vorlage sammelte.

Als darnach die Selbsterwärmung, und folglich auch die Selbstdestillation aufgehört hatte, wurde die Destillation, nach Wegnahme des Uebergegangenen, durch Erwärmung des den Kolben umgebenden Wassers, erst bis 50° , dann bis gegen 70° , und endlich bis gegen 90° , fortgesetzt. Alles war nun so übergegangen, daß nur ein gelbbrauner Flecken auf dem Boden des Kolben bemerkt wurde. — Luftentwicklung hatte zu keiner Zeit stattgefunden.

Das Ganze war nun in vier Abtheilungen gesammelt worden, und es fand sich, daß die erste Portion so gut

als reiner Schwefelkohlenstoff, die zweite eine Verbindung von Schwefelkohlenstoff mit wenig Alkohol, die dritte eine Verbindung von vielem Alkohol mit wenig Schwefelkohlenstoff, die letzte so gut als reiner Alkohol war. Die erste Portion sah nämlich aus und roch ganz wie Schwefelkohlenstoff, verdampfte schnell wie dieser, verbrannte wie dieser, sammelte sich wie dieser unter Wasser, war vollkommen neutral und gab mit einer alkoholischen Kaliauflösung Kalixanthat. Ein wenig mit einer Portion davon zusammengeschütteltes Wasser verrieth bei der nachmaligen Behandlung mit kohlensaurem Kali höchst unbedeutende Spuren von Alkohol. Die vierte Portion roch und schmeckte wie Alkohol, verbrannte wie dieser ohne Geruch nach schwefliger Säure, wurde von Wasser in jedem Verhältnisse aufgenommen, ohne es im Geringsten zu trüben, war vollkommen neutral, und gab mit Kali und Schwefelkohlenstoff sogleich Kalixanthat. Die dritte Portion ward mit Wasser ein wenig milchig, und bald darauf setzte sich, indem die Flüssigkeit klar ward, ein Ueberzug an die Seiten des Glases, ganz so, wie wenn Wasser zu einer Auflösung von wenig Schwefelkohlenstoff in einer großen Menge Alkohol gethan wird. Etwas von dieser Portion, die kurze Zeit in einem flachen Gefäße gestanden hatte, um dem Schwefelkohlenstoff Gelegenheit zum Verfliegen zu geben, verband sich mit Wasser, ohne daß dieses milchig ward, und verhielt sich hinsichtlich des Geruchs, Geschmacks und der Verbrennung wie reiner Alkohol. Die zweite Portion gab mit Wasser eine stark milchige Flüssigkeit, aus der sich bald in großer Menge Tropfen von Schwefelkohlenstoff absonderten. Auch diese beide Portionen waren vollkommen neutral. Keine von den Portionen gab mit Kupferoxyd oder mit Kupferchlorid den gelben Körper, den die Xanthogensäure damit bildet ¹⁾.

1) Ohne Zweifel ist die Verwandlung so gut als vollendet, wenn

Ich wiederholte den Versuch mit dem Unterschiede, daß die Säure durch Schwefelsäure ausgeschieden, und die Destillation mit einem Zusatze von Wasser (das Vier- bis Fünffache der Säure dem Raume nach) vorgenommen wurde. Dadurch erhielt ich erst fast allen Schwefelkohlenstoff so gut wie ohne Beimischung von Alkohol, und als darnach die übrige wäßrige Flüssigkeit (die ohne Wirkung auf die Probefarben war) durch Filtriren von dem wenigen rückständigen Schwefelkohlenstoff getrennt, und mit einem Zusatze einer großen Menge Chlorkalcium destillirt wurde, erhielt ich den Alkohol ohne erkennbare Beimischung von Schwefelkohlenstoff.

Kommt es bloß darauf an, die Zersetzung der Säure ohne scharfe Untersuchung zu beobachten, so kann der Versuch schlechtthin so angestellt werden. Man löst ein wenig Kalisalz durch so wenig Wasser als möglich in einer an dem einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre auf, thut mäßig starke Salzsäure im Ueberschuß, und gleich darnach in mehreren Portionen so viel Wasser hinzu, daß die ausgeschiedene Säure sich in Eine Masse am Boden unter der wäßrigen Flüssigkeit sammelt. Diese wird nun gleich weggesogen, darauf wäscht man den ölichten Körper durch mehrmaliges Aufgießen und Wegsaugen kalten Wassers aus, bis man die Salzsäure und, wenn man will, das Chlorkalium für weggeschafft annehmen kann, und läßt so viel reines Wasser zurück, daß dieses $\frac{1}{3}$ bis $\frac{2}{3}$ Zoll hoch über der Säure steht. Nun erwärmt man das Glas etwas, z. B. mit der warmen Hand, und sogleich sieht man, daß sich gleichsam Wolken in verschiedener Richtung in der klaren ölichten Flüssigkeit verbreiten, wodurch diese bald undurchsichtig wird. Bald steigen Blasen davon in das Wasser auf, man fühlt das Glas sich am Boden erwärmen, und sieht

die Selbsterwärmung aufgehört hat, und die nachherige Erwärmung nur nöthig, um die Absonderung der jetzt bloß zusammengeengten Stoffe zu vollenden.

die ölichte Masse in voller Wallung. Wenn darauf alles wieder ruhig geworden ist, hat man statt des eigenthümlichen Geruchs der Xanthogensäure einen starken Geruch von Schwefelkohlenstoff. Diesen Körper kann man nun mittelst eines nafs gemachten Filtrums absondern, und demnächst den Alkohol durch Zusammenschütteln und Stehen mit einer angemessenen Menge von kohlensaurem Kali aus der wässrigen Flüssigkeit ausscheiden. — Auf diese Weise läßt sich der Versuch recht gut bei einer Vorlesung anstellen.

§. 11.

Die an Alkali gebundene Säure enthält, zufolge der Analyse (wie man gesehen haben wird), die Elemente von 2 Grundtheilen Schwefelkohlenstoff (2CS^2) und von 1 Grundtheil Aether ($4\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}$). Da nun doch die bei Anwesenheit von Wasser frei gemachte Säure bei ihrer Zerfällung nicht Aether, sondern Alkohol ($4\text{C}^{12}\text{H}^{20}\text{O}$) giebt, so leuchtet ein, dafs die Säure, indem sie ausgeschieden wird, die Elemente wenigstens von 1 Grundtheil Wasser aufnimmt. Wenn folglich die hier gehörigen Verbindungen als eigentliche Salze betrachtet werden, so wird, wie in mannichfaltigen ähnlichen Fällen, die ausgeschiedene Säure als eine Verbindung zu betrachten seyn, worin die Stelle des Metalloxyds durch das Wasser ersetzt ist, — und dann am wahrscheinlichsten durch 2 Grundtheile davon, folglich als $\text{H}^2\text{O} + \text{S}^4\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^1$ (1).

- 1) Da ein nur bis zu gewissem Grade wasserhaltiger Alkohol und Schwefelkohlenstoff eine trübe Mischung geben, so könnte jene erwähnte vorübergehende Opacität in der Flüssigkeit für die Anwesenheit von mehr als 1 Grundtheil Wasser in der ausgeschiedenen Säure zu sprechen scheinen. Abgesehen aber davon, dafs es bei der Behandlung mit Chlorcalcium, die sich hier anwenden läßt, wenigstens äufserst schwer ist, sich vor einer (übrigens unbedeutenden) Spur von anhängendem Wasser zu sichern, ist zu bedenken, dafs die Bildung von Schwefelkohlenstoff und Alkohol hier in *Xanthogensäure* vorgeht. — Uebri-

§. 12.

Dafs der Alkohol nicht in der ausgeschiedenen Säure präexistirt, dafür scheint schon der Umstand zu sprechen, dafs die Zersetzung mit Entwicklung von Wärme vorgeht; denn wenn es auch hinsichtlich gewisser Erscheinungen anzunehmen erlaubt scheint, dafs sogar chemische Trennungen mit Selbsterwärmung begleitet seyn können, so sind doch die Erscheinungen für das Entgegengesetzte so zahlreich, und die Vorstellung, dafs Wärmeentwicklung (in sofern sie chemischen Wirkungen zugeschrieben werden kann), nur bei eigentlichen Vereinigungen eintritt, ist so genau mit der jetzigen chemischen Grundtheorie verknüpft, dafs man nur im Nothfall davon abweichen mufs. — Wird die aufgestellte Formel in jeder Rücksicht für richtig angenommen, und folglich, dafs auch der Schwefelkohlenstoff erst durch die eintretende Umlagerung und neue Verbindung der Elemente gebildet wird, so haben wir darin noch eine andere Ursache der Wärmeentwicklung.

Dieses aber führt uns denn zu der schwierigsten und beim gegenwärtigen Stande der Wissenschaft gewissermaßen undankbarsten Art der Untersuchung, nämlich der über die Zusammensetzungsweise, welche den Eigenschaften und dem Verhalten der Stoffe am angemessensten (oder, wenn man will, am wenigsten unangemessen) seyn möchte.

Zu den Fragen, die dabei in Betrachtung kommen können, gehören die: Ist z. B. die Kaliumvereinigung, wie angenommen, $\text{KO} + \text{S}^4 \text{C}^6 \text{H}^{10} \text{O}$, oder ist sie $(\text{KO} + \text{CS}^2) + (\text{C}^4 \text{H}^{10} \text{O} + \text{CS}^2)$, oder ist das Metall in schwefel- oder kohlen Schwefelgebundenem Zustande

gens mufs ich bei dieser Gelegenheit die in meiner ersten Abhandlung geäußerte Meinung, als rühre die Unklarheit von der Einwirkung der Luft her, berichtigen.

zugegen, oder macht es ein selbstständiges Glied der Verbindung aus?

Unter meinen übrigen Versuchen über das Verhalten einzelner Xanthate sind zwar (wie schon oben bemerkt) mehrere, bei denen jene Fragen *besonders* berücksichtigt wurden. Da aber fast jedes Verhalten eines Körpers in jener Rücksicht von einiger Bedeutung seyn könnte, so werde ich die nun folgenden Zusätze nur nach den Verbindungen, worauf sie sich zunächst beziehen, und zwar zum Theil nur summarisch und fast ohne Commentar, zusammenstellen.

Kalixanthat. Es bildet sich, aber langsam, selbst wenn einfach kohlensaures Kali statt Kalihydrat angewandt wird. Obgleich man dabei einige Blasen aufsteigen sieht, so scheint sich doch daneben zweifach kohlensaures Kali zu bilden. — Von jeder Spur von Alkohol befreiter Aether, statt wasserfreien Alkohols angewandt, scheint mit Kalihydrat kein Xanthat zu bilden.

Das ölichte Product bei der trocknen Destillation des Kalixanthats (welches ich vorläufig Xanthbogenöl genannt habe) ist ein Gemenge von Mercaptan und einem Körper, der derjenigen Flüssigkeit am ähnlichsten scheint, die ich vorläufig Thialäther ¹⁾ genannt habe; doch scheint noch etwas Thialöl beigemischt zu seyn.

Ein Gemenge von Kalixanthat und Schwefel giebt bei der trocknen Destillation ein schweres Oel, das ganz wie Thialöl riecht. *

Wird eine *concentrirte wässrige* Auflösung von Kalixanthat einer Destillation unterworfen, so giebt sie in beträchtlicher Menge Alkohol und Schwefelkohlenstoff nebst Schwefelwasserstoff, und weder in dem Destillat noch in der entwickelten Luft ließen sich andere Stoffe entdecken. Wenn endlich nach öfter wiederholter Er-

1) S. meine Abhandlung von dem Mercaptan. (Bd. XXXI S. 369 dies. Annalen.)

neuerung des fortgegangenen Wassers nur ein aus Wasser und Schwefelwasserstoff bestehendes Destillat erhalten wird, so ist der rothbraune Rückstand eine Mischung von Schwefelkalium, Schwefelkohlenstoffkalium, kohlen-saurem und unterschwefligsaurem Kali. — Wahrscheinlich ist bei dieser Zersetzung die Bildung von Alkohol und Schwefelkohlenstoff das Hauptmoment, sie zeigt sich bei der Erhitzung dadurch sogleich an, daß die Auflösung eine alkalische Reaction, und demnächst eine gelbbraune Farbe annimmt.

Eine Auflösung von Kalixanthat in *wasserfreiem Alkohol* kann man in einem Destillirapparat ohne Zersetzung eintrocknen, selbst wenn die Flüssigkeit dabei fast in stetem Kochen erhalten wird. Wenn der Alkohol aber auch nur 8 bis 10 Proc. Wasser hält, so ist fast eine einzige Aufwallung, selbst in verdünnter Luft, hinreichend, der Auflösung eine alkalische Beschaffenheit zu geben, und bei längerem Kochen bildet sich zugleich ein in Alkohol wenigstens sehr schwer auflösliches Salz ¹⁾.

Hat man zu der wässrigen Auflösung eine gehörige Menge Alkali (z. B. Kali- und Kalkhydrat mit einander) hinzugethan, so bekommt man bei der Destillation außer Alkohol eine nicht unbedeutende Menge *Mercaptan*; und, wie es scheint, bildet sich dabei kein anderer flüchtiger Körper.

Trocknes schwefligsaures Gas wirkt zwar auf trocknes Kalixanthat; aber es bildet sich dabei unterschwefligsaures Kali, und die dabei sich entbindende Flüssigkeit enthält, außer freier schwefliger Säure und etwas Schwefelkohlenstoff, noch andere Stoffe, die von einer complicirten Wirkung zeugen.

Statt andere wasserfreie sauerstoffhaltige Mineralsäuren einwirken zu lassen, habe ich einige Versuche mit Harzen gemacht. Sorgfältig geschmolzenes Kolophonium bewirkte bei gelinder Hitze in einem Destillirapparat eine

1) Wahrscheinlich unterschwefligsaures Kali.

einfache Zerlegung des Kalisalzes, in sofern dabei ein Rückstand erhalten wurde, worin außer Kolophonium nur Kolophonkali zu entdecken war. Das ungefärbte, ohne Gasentwicklung dabei erhaltene Destillat, worin sich Schwefelkohlenstoff und ein anderer flüchtiger Körper befand, hatte zugleich einen ziemlich starken eigenthümlichen, doch etwas terpenthinartigen Geruch. Diefes und der Umstand, daß sich unter der Temperatur, wobei das Salz für sich zersetzt wird, keine deutliche Wirkung zeigte, als ich, statt des Kolophoniums, krySTALLISIRTES, sorgfältig geschmolzenes Copaivharz anwandte, scheinen dafür zu sprechen, daß bei jenem Harze ein besonderer Umstand mit im Spiele gewesen sey ¹⁾.

Die lebhaftere Wirkung des trocknen Hydrochlorgases auf das Kalisalz ist bekannt. Ich habe dazu nur hinzuzufügen, daß das Destillat ein Gemenge ist von Schwefelkohlenstoff, einem ätherartigen Körper und freier Salzsäure.

Bei einem Versuche mit Fluorsilicium-Gas waren die Phänomene so verwickelt, daß es mir nicht möglich war mehr mit Sicherheit zu entscheiden als das Resultat, daß eine Wirkung stattfand, bei der sich unter andern ein Gemenge von Fluorkalium und Fluorsiliciumkalium bildete.

Natronxanthat. Dabei will ich besonders auf die Krystallisationsfähigkeit aufmerksam machen, wodurch sich dieses Salz auszeichnet, und die man besonders dann wahrnimmt, wenn die wässrige Auflösung desselben einer angemessenen Verdampfung in nur etwas verdünnter Luft mit Chlorcalcium ausgesetzt wird. Die Neutralisirung einer alkoholischen Natronauflösung durch Schwefelkohlenstoff geschieht (wie zu erwarten) langsamer als die der Kaliauflösung.

Barytxanthat. Es bildet sich eben sowohl bei An-

1) Doch muß ich noch dabei bemerken, daß jenes Copaivharz weit weniger schmelzbar befunden wurde als das Kolophonium.

wendung von wasserfreiem Baryt, als wenn statt dessen geschmolzenes Barythydrat zu der alkoholischen Auflösung von Schwefelkohlenstoff hinzugethan wird, selbst wenn auch der angewandte Alkohol wasserfrei ist. — In beiden Fällen geht aber begreiflich die Bildung dieses Salzes noch langsamer von Statten als die des Natronxanthats. — Auch die Auflösung von diesem Xanthat hat immer eine gelbliche Farbe, wenn sie nicht sehr verdünnt ist. Ist es bei Anwendung von wasserfreiem Baryt und wasserfreiem Alkohol entstanden, so bekommt man bei der Abdampfung über Chlorcalcium in verdünnter Luft erst eine klebrige Masse. Wenn diese darauf über Schwefelsäure unter der Glocke der Luftpumpe hingestellt wird, und man demnächst stark auspumpt, so verändert sie sich unter häufiger Bildung großer Blasen in einen völlig trocknen harten Körper, der beim Reiben ein ungefärbtes Pulver giebt ¹⁾). Setzt man zu der klebrigen durchsichtigen Masse nur ganz wenig Wasser, so nimmt sie ziemlich schnell einen festen krystallinischen Zustand an. In einer größeren Menge Wasser löst sich darauf dieser krystallische Körper auf; und wenn dann die Auflösung einer angemessenen Verdampfung mit Chlorcalcium oder Schwefelsäure ausgesetzt wird, so giebt sie wasserhelle farblose Krystalle, theils als wohlgeformte Lamellen, theils als größere oder kleinere Sterne.

In dem krystallisirten Xanthate sind, zufolge eines damit angestellten Versuches, wahrscheinlich 2 Atome Wasser; in dem gummiartigen oder mucilaginösen scheint es mir aus dem Grunde zulässig 1 Atom Wasser anzu-

1) Wenn man sich, wie es mit mir der Fall ist, aus mehreren Gründen geneigt fühlt, eine Analogie in der chemischen Constitution der weinschwefelsauren Salze und der Xanthate zu vermuthen, scheint es nicht unzweckmäßig, dabei auch den sonst freilich geringfügigen Umstand zu beachten, daß beiderseits zwar das Kalisalz, nicht aber das Barytsalz, ohne ein starkes Absorptionsmittel wasserfrei zu erhalten ist.

nehmen, weil dieses bei Anwendung von wasserfreiem Alkohol am besten mit dem gefundenen Mengenverhältnisse der Elemente des trocknen Salzes, und mit den Umständen, worunter jener klebrige Körper erhalten wird, übereinzustimmen scheint.

Das Barytxanthat ist in vorzüglichem Grade zur Zersetzung geneigt. Sie findet nicht nur schon oft statt bei der Abdampfung einer wässrigen oder sogar einer alkoholischen Auflösung in verdünnter Luft, wie auch bei dem Austrocknen des krystallisirten Salzes ¹⁾, sondern sogar bei der Aufbewahrung in verschlossenen Gefäßen. Man erkennt sie sogleich unter andern daran, daß sich eine Portion unterschwefligsauren Baryts gebildet hat. Eine beträchtliche Menge dieses Xanthates wird daher in kurzer Zeit völlig zersetzt, wenn man eine wässrige oder alkoholische Auflösung auch nur gelinde erwärmt. Die Producte scheinen hier im Wesentlichen dieselben wie bei dem Kalisalze zu seyn. Bei der trocknen Destillation giebt es (wie wahrscheinlich die Oxithanthate im Allgemeinen) ein mercaptanhaltiges Destillat.

Kalkxanthat. Diefes bildet sich ebenfalls, aber sehr langsam, wenn man eine alkoholische Auflösung von Schwefelkohlenstoff unter wiederholtem Schütteln mit Kalkhydrat stehen läßt. Ich habe es durch Eindampfung nur als eine gummi- oder firnifsartige Masse erhalten.

Ammoniakxanthat. Man erhält es nicht nur bei Neutralisirung der Säure mittelst kohlensauren Ammoniaks, sondern begreiflicherweise auch durch Fällung einer alkoholischen Auflösung des Barytxanthats mittels einer alkoholischen Auflösung von Salmiak, oder durch Fällung einer wässrigen Auflösung des ersten Salzes mittelst ei-

1) Besonders aus dem Grunde war es mir nicht möglich die Wassermenge genau zu bestimmen. — Für die oben angeführte Bestimmung des Baryts bekam ich auf die Weise das Salz ohne Zersetzung völlig wasserfrei, daß ich die alkoholische Auflösung schlechthin über Schwefelsäure im Vacuum eintrocknen liefs.

ner wässrigen Auflösung von schwefelsaurem Ammoniak. Indefs konnte ich es bei keiner der letzten Verfahrensarten im festen Zustande erhalten, ohne dafs sich nicht zugleich ein beträchtlicher Theil zersetzte. Nur eine kleine Menge davon bekam ich auf die Weise ziemlich rein und trocken, dafs ich den Rückstand nach der Verdampfung mittelst Aether von dem hierin auflöslichen Zersetzungsproducte befreite.

Was ich früher bei Anwendung des durch Neutralisirung der Xanthogensäure mittelst kohlensauren Ammoniaks dargestellten Salzes wahrgenommen zu haben glaube, hat sich nicht völlig bei dem auf diese Weise zubereiteten bestätigt; denn diefs wurde bei der Erhitzung wenigstens zum Theil zersetzt, und gab unter anderen Producten eine nicht unbedeutende Menge Schwefelkohlenstoff-Ammoniak. — Auch wird solches gebildet, wenn man ein Gemenge von Kalixanthat und Salmiak erhitzt.

Bleioxydxanthat. Es wird vorzüglich dann in Gestalt einer *krySTALLINISCHEN* Pflanzenwolle erhalten, wenn man es durch Fällung aus einer alkoholischen Auflösung des Kalisalzes mittelst einer alkoholischen Auflösung von essigsäurem Bleioxyd darstellt. Bei diesem Verfahren mufs aber eine beträchtliche Menge des letzteren Salzes binzugethan worden seyn, bevor die Ausscheidung des Xanthats anfängt. (Man bekommt es daher auf solche Weise zuweilen auch in grofsen Nadeln.) — Obgleich nun jenes Verhalten auf die Bildung eines Doppelsalzes deutet, so gab mir doch eine Auflösung des Kalisalzes, mit einer angemessenen Menge der Bleilösung vermischt, bei der Abdampfung über Chlorcalcium nur gewöhnliches Bleixanthat.

Schwefelsäure, auch nur mit sehr wenig Wasser vermischt, kalt zu dem Bleixanthat gegossen, wirkt auffallend langsam darauf ¹). Die concentrirte Säure bewirkt

1) Dadurch bin ich früher verleitet worden, eine gänzliche Unthätigkeit der Schwefelsäure bei Anwendung von völlig reinem

aber ziemlich schnell eine deutliche Ausscheidung von Xanthogensäure. Mit trockenem Hydrochlorgas verhält es sich ganz wie das Kalixanthat. *In einem (wenn auch lange erhaltenen) Strome von Schwefelwasserstoffgas leidet aber das Bleixanthat durchaus keine Veränderung.* Wird es fein gerieben der Wirkung einer wässrigen oder alkoholischen Auflösung von Schwefelwasserstoff ausgesetzt, so tritt zwar endlich, zumal bei Anwendung der letzteren, eine Schwärzung des Pulvers ein, aber von dabei ausgeschiedener Xanthogensäure habe ich doch nur sehr undeutliche Spuren entdecken können. Wässrige Auflösungen von Schwefelbaryum, oder von Schwefelwasserstoff-Kalium oder -Ammonium wirken aber schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr lebhaft auf das Bleixanthat unter Bildung von reinen gelösten Xanthaten und ausgeschiedenem Schwefelblei.

Erhitzt man das Bleixanthat mit einer wässrigen oder mit einer alkoholischen Auflösung von Kali, so geht das Pulver bei einer gewissen Temperatur allmählig in's Schwarze über, und bei Anwendung einer nicht zu großen Menge von nicht zu starker Kalilauge bekommt man, wenn nur nicht zu stark und nicht zu lange erhitzt wird, eine Auflösung von reinem Kalixanthat. Ist die Kalilauge in einem großen Verhältnisse angewandt, so bekommt man erst eine Auflösung von Bleixanthat, woraus sich dann bei gesteigerter und fortgesetzter Erhitzung mehr von dem schwarzen Körper ausscheidet.

Eine Portion von dem Pulver, welches bei langem Sieden mit einer mehr als hinreichenden Menge Kali erhalten war, und hauptsächlich aus Schwefelblei bestand, zeigte sich bei der Behandlung mit Essigsäure ziemlich reich an Bleioxyd, wahrscheinlich mit Kohlensäure vereinigt. Mit Wasser allein gekocht, schwärzt sich das Bleixanthat äußerst

Xanthate zu vermuthen (vergl. die hierher gehörigen Stellen meiner Abhandlung von 1822).

zuerst langsam. Man kann daher wohl die Entstehung von Schwefelblei in jenem Falle *zunächst* der Zersetzung zuschreiben, welche das dabei erst gebildete Kalixanthat erleidet, wenn es, wie oben schon erwähnt ist, nur mit Wasser oder mit Kalilauge erhitzt wird. — Eine wässrige oder alkoholische Auflösung von Ammoniak wirkt im Wesentlichen wie die Kalialösung.

Kupferoxydulxanthat. Bei der Darstellung dieses Salzes mittelst alkoholischer Lösungen von Kalixanthat und *essigsauerm* Kupferoxyd findet, rücksichtlich der Auflösbarkeit, ungefähr das Nämliche statt, was schon von der Bildung des Bleixanthats unter ähnlichen Umständen angeführt ist. Dahingegen zeigt sich das Kupferoxydulxanthat, bei dessen Darstellung mittelst alkoholischer Auflösungen von Kalixanthat und Kupferchlorid, vorzüglich in einem Ueberschusse des letzteren auflöslich. — Von Schwefelsäure wird dieser Xanthat bei gewöhnlicher Temperatur nur äußerst langsam angegriffen. Bei gelinder Erwärmung mit der höchst concentrirten Säure nimmt das Gemenge eine grünliche Farbe an, wird aber dann Wasser hinzugesetzt, so tritt wieder das gelbe Xanthat hervor. Bei fortgesetzter, etwas gesteigerter Erhitzung mit der concentrirten Säure wird das Xanthat völlig zersetzt, indem sich eine Verbindung von Kupferoxydul, wahrscheinlich mit der im Ueberschusse angewandten Schwefelsäure, bildet. Auch die concentrirte Salzsäure wirkt hier, bei gewöhnlicher Temperatur wenigstens, nur sehr langsam. Wird aber das Xanthat mit der höchst concentrirten Säure erwärmt, so bekommt man eine Auflösung von Kupferchlorür, und mittelst eines mit Kupferchlorid getränkten, über die Flüssigkeit gehaltenen Papierstreifens bemerkt man deutlich dabei die Entwicklung von Xanthogensäure, — wahrscheinlich macht die Gegenwart überschüssiger Salzsäure, daß die ausgeschiedene Säure hier nicht gänzlich zersetzt wird.

Was nun wiederum *die Verbindungsweise* der Elemente der in Frage stehenden Stoffe betrifft, so scheint sie mir jetzt von Neuem zweifelhaft zu seyn; das Verhalten des Bleixanthats gegen Schwefelwasserstoffgas z. B. deutet darauf, daß das Metall nicht unmittelbar mit Sauerstoff verbunden sey ¹⁾. Da sich indessen das von den Verbindungen bisher Bekannte größtentheils *leicht* nach der Vorstellung erklären läßt, daß sie aus einer Sauerstoffbase und einer Sauerstoffsäure bestehen, und da noch kein Umstand für eine andere Vorstellung spricht, so bin ich hier dieser Vorstellung gefolgt.

XII. *Zerlegung des Ouro poudre.*

Unter dem Namen „*Ouro poudre*“ (*faules Gold*), bemerkt Berzelius in seinem Jahresberichte No. 15, hat mir Hr. E. Pohl eine Art gediegenen Goldes zugesandt, welches in der Capitania Porpez in Süd-Amerika vorkommt. Es bildet vielkantige Körner von einer unreinen Goldfarbe, und schmilzt vor dem Löthrohr, wobei kleine Quarzkörner auf die Oberfläche kommen. Die Kugel färbt den Borax, mit dem sie zusammengeschmolzen wird, nicht, und ist nach dem Erkalten geschneidig. Zufolge einer von mir angestellten Analyse eines größeren Kornes, von 0,623 Grm. Gewicht, besteht es, nach Abzug der eingemengten Quarzkörner, deren Menge sehr gering ist, aus: 85,98 Gold, 9,85 Palladium und 4,17 Silber, ohne Spur von Kupfer.

1) Daß schon die Umstände, unter denen z. B. das Kalixanthat sich ursprünglich bildet, vermuthen lassen, das Metalloxyd werde dabei desoxydirt, leuchtet von selbst ein.