

man wohl Grund genug zur Annahme, dass seine Constitution der des Amariens auf's Genaueste entspricht.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, 1882.<sup>1)</sup>

## Antimontrisulfid in wässriger Lösung;

von

H. Schulze.

In einer früheren Arbeit<sup>2)</sup> ist von mir nachgewiesen, dass Arsentrisulfid gleich den Hydraten des Eisenoxydes, der Thonerde, der Kieselsäure etc. nicht nur in dem gewöhnlichen unlöslichen Zustande, sondern auch in löslicher Form aufzutreten vermag. Dieses lösliche, aber auch nur in Lösung bekannte und in derselben als Colloidsubstanz befindliche Schwefelarsen lässt sich sehr leicht durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wässrige von fremden Stoffen freie Lösung der arsenigen Säure erhalten. Der nahe liegende Versuch, auf analoge Weise colloid gelöstes Antimontrisulfid herzustellen, ergab zwar insofern ein günstiges Resultat, als er die Vermuthung der Existenz einer löslichen Modification des Schwefelantimons befestigte, war jedoch deshalb nicht recht befriedigend, weil die erhaltenen Lösungen nur sehr geringe Mengen des Sulfides enthielten. Ist doch dieser Gehalt abhängig von der Menge des gelösten Antimonoxydes, welches sich in reinem Wasser nur höchst spärlich auflöst. Ohne auf diese Löslichkeit, welche gelegentlich der folgenden Untersuchungen quantitativ bestimmt wurde, bereits hier näher einzugehen, will ich nur erwähnen, dass mit Antimonoxyd gesättigtes Wasser beim Behandeln mit gasförmigem Schwefelwasserstoff eine schwach gelbliche Farbe annimmt, die schon nach Eintritt weniger Blasen des Gases

<sup>1)</sup> Vorstehende Arbeit ist in meinem Laboratorium ausgeführt, und bin ich ihrer Ausführung mit Interesse gefolgt. Dieses Interesse ist indess nicht so weit gegangen, dass ich den inhaltlosen Strukturformelbildern, welche auf S. 309, 310 u. 311 stehen, beipflichte. H. K.

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 25 (Jahrg. 1882) S. 431.

das Maximum der Intensität erreicht. Zusatz einer Alaunlösung bewirkt Opalisiren und nach längerem Stehen das Absitzen weniger rother Flocken von Antimontrisulfid. Der zur Erlangung concentrirter Schwefelarsenlösungen eingeschlagene Weg, welcher darin bestand, dass eine wässrige Arsenigsäurelösung abwechselnd mit Schwefelwasserstoff und mit neuen Mengen arseniger Säure beladen wurde, erwies sich zur Herstellung stärkerer Antimontrisulfidlösungen als viel zu mühselig und schliesslich als ganz entbehrlich, da der Zufall lehrte, in welch' anderer Richtung sich die gesuchten concentrirteren Flüssigkeiten mit weit grösserer Leichtigkeit erhalten lassen.

Obwohl keine Notiz in den Annalen unserer Wissenschaft darauf hindeutet, so wäre es doch wunderbar, wenn nicht auch andere Chemiker bereits die Beobachtung gemacht hätten, dass Brechweinsteinlösungen bei dem Versuche, sie mit Schwefelwasserstoff auszufällen, manchmal keinen Niederschlag geben, sondern sich nur tief roth färben. Die Analogie dieser Erscheinung mit der Gelbfärbung reiner Lösungen von arseniger Säure liess sofort die Vermuthung entstehen, dass hier Schwefelantimon in gelöster Form vorliege. Fast zur Gewissheit aber wurde die Vermuthung, als auf Zusatz der Lösung eines indifferenten Salzes (von Magnesiumsulfat) sofortige Abscheidung des Trisulfides in gewöhnlicher Gestalt eintrat. Die tiefrothen Lösungen enthalten nun in der That Antimontrisulfid als Colloidsubstanz gelöst, wie vorgreifend bemerkt sein möge, um die weiteren Erörterungen zu erleichtern.

Zunächst galt es die Bedingungen festzustellen, unter denen Brechweinsteinlösungen durch Schwefelwasserstoff nur gefärbt, nicht aber gefällt werden. Die mittelbare Ursache des verschiedenen Verhaltens konnte, da es sich um reine von fremden Stoffen freie Lösungen handelte, nur in den relativen Quantitäten des gelösten Salzes, d. h. in der verschiedenen Concentration gesucht und gefunden werden. Die demgemäss mit Flüssigkeiten verschiedenen Gehaltes systematisch angestellten Versuche, bei denen gasförmiger Schwefelwasserstoff verwendet wurde, führten zu folgenden Ergebnissen.

## 322 Schulze: Antimontrisulfid in wässriger Lösung.

Lösungen, die im Liter mindestens 16—17 Grm. Brechweinstein enthalten, deren Concentration also nicht stärker als 1:60 ist, lassen beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff alles Antimon als unlösliches Sulfür ausfallen. Die etwas verdünntere Lösung von der Concentration 1:80 verhält sich schon wesentlich anders; beim Eintritt der ersten Gasblasen zeigt sich Gelb- und alsbald Rothfärbung; weitere Zufuhr von Schwefelwasserstoff bewirkt Fällung von Schwefelantimon, nach dessen Absitzen die überstehende klare Flüssigkeit rothgelb gefärbt erscheint. Aehnlich verhalten sich noch stärker verdünnte Brechweinsteinlösungen; nur ist bemerkenswerth, dass die Fällung um so später und spärlicher eintritt, und dass die geklärte Flüssigkeit um so intensiver gefärbt ist, je weiter die Verdünnung fortgeschritten. In Lösungen von der Concentration 1:200 an entstehen überhaupt keine Fällungen mehr; sie bleiben auch bei völliger Sättigung mit Schwefelwasserstoff klar, färben sich jedoch tief roth. Im auffallenden Lichte erscheinen sie stark getrübt und theilen demnach mit den Schwefelarsenlösungen die Eigenschaft, stark zu fluoresciren. Während also concentrirtere Brechweinsteinlösungen durch Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt werden, bleibt bei verdünnteren ein Theil des Antimonsulfüres gelöst; bei solchen aber, die weniger als 5 Grm. des Salzes im Liter enthalten, erfolgt gar keine Fällung mehr, das entstehende Trisulfid bleibt vielmehr vollständig gelöst. Sehr erklärlich ist nach alledem auch, dass manche der Lösungen, aus denen durch gasförmigen Schwefelwasserstoff unlösliches Sulfür abgeschieden wird, auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser nur Farbwandlung erleiden, weil dieses gleichzeitig verdünnend wirkt.

Ein analoges Verhalten zeigen die Lösungen anderer Antimonoxydsalze, welche alle von mehr oder minder weit gehender Verdünnung an nicht mehr gefällt, sondern nur gefärbt werden. Zu näherem Studium erschienen die Lösungen des weinsauren Antimonoxydes aus später zu erörternden Gründen besonders geeignet. Während frisch gefälltes wie auch bei niedriger Temperatur getrocknetes Antimonoxydhydrat durch Weinsäure leicht gelöst werden kann, erfordert

das durch Sublimation wasserfrei und chemisch rein erhaltene Antimonoxyd zu seiner Auflösung sehr anhaltendes Digeriren mit überschüssiger Weinsäure, sodass sich eine Lösung nicht in stöchiometrischem Verhältniss herstellen lässt. Die zu den folgenden Versuchen dienende Flüssigkeit enthielt im Liter 4,30 Grm. Antimonoxyd nebst dem dreifachen Quantum Weinsäure. Der Antimonoxydgehalt war so bemessen, dass bei vollständigem Uebergang des Oxydes in das Sulfid der Liter Lösung 5,0 Grm. Antimontrisulfid enthalten musste, die zu erwartende Sulfidlösung demnach eine Concentration von 1:200 besass. Wird nun die weinsaure AntimonoxydLösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so entsteht eine sehr tief rothe, beinahe blutroth zu nennende Flüssigkeit, die im durchfallenden Lichte vollkommen klar ist, im auffallenden aber undurchsichtig braunroth erscheint. Aus der ursprünglichen AntimonoxydLösung wurden alsdann durch entsprechende Verdünnung andere Lösungen von geringerem aber bekanntem Gehalte bereitet und ebenfalls mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. Im Laufe dieser Versuche ergab sich zunächst das bemerkenswerthe Factum, dass die direct bereitete Sulfidlösung von der Concentration 1:300 in ihrem Aeusseren der aus der 1:200 Lösung durch Verdünnung mit dem halben Volumen Wasser erhaltenen nicht völlig gleicht. Erstere ist etwas weniger tief gefärbt, fluorescirt minder stark und zeigt im reflectirten Lichte ein reineres Roth als letztere. Doch gilt die auch für die Schwefelarsenlösungen gefundene Regel, dass die durch Verdünnung concentrirter Lösungen erhaltenen Flüssigkeiten mit den direct bereiteten Lösungen gleichen Concentrationsgrades nicht identisch sind, nur für die Schwefelantimonlösungen von höheren Gehalten. Eine Lösung von der Concentration 1:400 giebt beim Verdünnen auf 1:600 und 1:800 Flüssigkeiten von ganz derselben Beschaffenheit, wie direct bereitete gleichen Gehaltes.

In dünnen Schichten lassen diese verhältnissmässig concentrirten Lösungen deutlich erkennen, das ihr Roth stark mit Gelb vermischt ist, und dasselbe zeigt sich auch, wenn man sie verdünnt. Je mehr der Gehalt der Antimonsulfurlösungen sinkt, um so mehr schwindet die Fluorescenz und

### 324 Schulze: Antimontrisulfid in wässriger Lösung.

um so mehr wandelt sich die im durchfallenden Lichte zu beobachtende Farbe in hellere Töne, bei denen das Gelb mehr und mehr hervortritt. Bei der Schwierigkeit, Farben und ihre Uebergänge durch Worte präcis zu schildern, mögen die folgenden Angaben nur ein ungefähr richtiges Bild vom Aussehen der Lösungen verschiedenen Gehaltes liefern. So ist die im Literkolben zu beobachtende Färbung einer Trisulfidlösung von der Concentration:

- |           |  |
|-----------|--|
| 1:400     | etwa himbeerroth.  |
| 1:600     | satt gelbroth.   |
| 1:1000    | gelbroth, auch im Reagensglas noch als gelb erscheinend.   |
| 1:10000   | gelb, verdünntem Eisenchlorid ähnlich und noch schwach fluorescirend; im Reagensglase licht weingelb.  |
| 1:100000  | sehr licht weingelb; im Reagensglas ist die Färbung beim Längsdurchsehen noch sehr deutlich erkennbar. |
| 1:1000000 | nur noch im Literkolben als gelb erkennbar.  |

Die Schwefelantimonlösungen sind also auch bei starken Verdünnungen noch recht intensiv gefärbt, intensiver noch als die früher beschriebenen Lösungen des colloiden Schwefelarsens.

Da das Auge die Abstufungen dieser Farben auch bei relativ kleinen Differenzen im Gehalte noch ziemlich sicher zu unterscheiden vermag, so lag der Gedanke nahe, die Bestimmung der höchst geringen Löslichkeit des Antimonoxydes in reinem Wasser derart zu versuchen, dass die mit dem Oxyde gesättigte Flüssigkeit mit gasförmigem Schwefelwasserstoff behandelt und alsdann mit Sulfidlösungen bekannten Gehaltes colorimetrisch verglichen wurde. Zu dem Zwecke wurde sublimirtes Antimonoxyd fein zerrieben und in siedendes Wasser eingetragen, zeitweilig aber ein Pröbchen abfiltrirt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Schon nach etwa halbstündigem Sieden nahm die bei dieser Prüfung entstehende Trisulfidfärbung nicht mehr an Intensität zu, so dass nun das Wasser als mit Antimonoxyd gesättigt angesehen werden durfte. Nunmehr wurde ein Theil der kochen-

Schulze: Antimontrisulfid in wässriger Lösung. 325

den Flüssigkeit rasch filtrirt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt, der Rest aber der Abkühlung überlassen und anderen Tages in gleicher Weise behandelt. Die Farbenvergleichung ergab eine Uebereinstimmung der

bei 100° gesättigten Lösung mit einer solchen	
von der Concentration . . . . .	1:55000
bei 15° gesättigten Lösung mit einer solchen	
von der Concentration . . . . .	1: 8900

woraus hervorgeht, dass sich 1 Theil Antimonoxyd in 64700 Thln. Wasser von 100° und in 10500 Thln. Wasser von 15° auflöst. Dieses Resultat wurde durch Titriren des gelösten Oxydes mit  $\frac{1}{1000}$  Jodlösung ziemlich befriedigend bestätigt, denn es erforderten je 25 Ccm. der

bei 100° gesättigten Lösung zur	
Oxydation 17,2 Ccm. Jodlösung,	
entsprechend . . . . .	0,0025112 Grm. $\text{Sb}_2\text{O}_3$
bei 15° gesättigten Lösung zur Oxy-	
dation 2,8 Ccm. Jodlösg., entspr.	0,0004008 „ „ ,

woraus sich eine Löslichkeit von 1:61100 für Wasser von 100° und von 1:10000 für solches von 15° berechnet.

Es liegt in dieser Uebereinstimmung der auf verschiedenem Wege erhaltenen Resultate zugleich die Garantie und der Beweis dafür, dass in den mit Schwefelwasserstoff behandelten Antimonoxydlösungen alles Antimon als Sulfür vorhanden ist, dass wir also in der That Antimontrisulfid in gelöster Form vor uns haben. Auch auf andere Weise lässt sich dieser Nachweis unschwer führen. So lassen die mit Schwefelwasserstoff gesättigten rothen Lösungen — gleichviel ob der unvermeidliche Ueberschuss des Gases zuvor entfernt wurde oder nicht — auf Zusatz von gelösten Salzen sämmtliches Antimon als unlösliches Sulfür niederfallen; die abfiltrirte wasserhelle Lösung ist dann ganz frei von Antimon. Auch binden Antimonoxydlösungen genau die zur Bildung des Sulfürs nöthige Menge Schwefel. 100 Ccm. einer weinsauren Antimonoxydlösung mit genau 0,2 Grm.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  wurde mit Schwefelwasserstoff gesättigt und vom gelösten Gase durch Einleiten von Kohlensäure befreit. Dann wurde reines

### 326 Schulze: Antimontrisulfid in wässriger Lösung.

überschüssiges Aetzkali zugegeben, mittelst Brom oxydirt und die entstandene Schwefelsäure mit Chlorbarium gefällt. Zwei in solcher Weise ausgeführte Versuche ergaben:

$$\begin{array}{lcl} 0,4830 \text{ Grm. BaSO}_4 & = & 0,0664 \text{ Grm. S} \\ 0,4920 \text{ „ „ „} & = & 0,0676 \text{ „ „ „} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{lcl} 0,4830 \text{ Grm. BaSO}_4 & = & 0,0664 \text{ Grm. S} \\ 0,4920 \text{ „ „ „} & = & 0,0676 \text{ „ „ „} \end{array}} \right\} \text{ statt } 0,0657 \text{ (berechnet).}$$

Die rothen Lösungen enthalten das Antimontrisulfid als Colloïds substanz; sie schliessen sich den gelben Lösungen des colloïden Arsentrisulfids als verwandte und in jeder Beziehung analoge Erscheinung an. Bei dialytischer Behandlung verlieren sie die beigemengten Krystalloïdstoffe, ohne ihr Aeusseres zu verändern. Sie lassen sich, wenn die Menge der mitgelösten Stoffe gering ist, ohne Zersetzung kochen; doch sind insbesondere die weinsäurehaltigen Lösungen auch bei hohem Säuregehalte in höherer Temperatur beständig, was mit der geringen Fällungsenergie der Weinsäure (s. u.) zusammenhängt und diese Säure zur Erzeugung haltbarer Trisulfidlösungen besonders geeignet erscheinen lässt. Das für viele gelöste Colloïdkörper charakteristische Bestreben, schon freiwillig in den gewöhnlichen unlöslichen Zustand überzugehen, scheint dem colloïdgelösten Schwefelantimon nur in geringem, jedenfalls aber in schwächerem Grade innewohnen als dem colloïdgelösten Schwefelarsen. Der allmähliche Zerfall in engen verticalen Röhren, der bei den im Uebrigen recht beständigen Arsentrisulfidlösungen eintritt, konnte bei den Lösungen des Schwefelantimons nicht wahrgenommen werden. Auch ist auffällig, dass genügend verdünnte Antimonoxydlösungen beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff kaum Spuren unlöslichen Sulfürs geben, während in reinen Arsenigsäurelösungen von entsprechender Concentration zwar auch nur geringe, aber doch merkbarere Mengen der gewöhnlichen Modification entstehen.

Gleich anderen Colloïds substenzen ist das gelöste Antimontrisulfid völlig geschmacklos. Beim Verdunsten trocknen die rothen Lösungen zu braunrothem Firniss wasserhaltigen Sulfids ein. Zu einer sicheren Wasserbestimmung desselben bin ich bis jetzt noch nicht gelangt, da das durch längeres Dialysiren gereinigte Sulfür sich schliesslich als immer noch etwas weinsäurehaltig erwies. Die bereits von

Graham beobachtete Schwierigkeit, Colloïdsubstanzen vollständig von diffusiblen Bestandtheilen zu befreien, scheint sich demnach auch hier zu zeigen.

Dass das colloïdgelöste Schwefelantimon bei Gegenwart fremder gelöster Stoffe nicht beständig ist, dass die rothen Flüssigkeiten auf Zusatz von Säuren und Salzlösungen trübe werden und unlösliches Sulfür fallen lassen, entspricht ganz seiner Natur als Colloïdssubstanz, und insbesondere gleicht es in dieser Beziehung fast vollständig dem löslichen Arsensulfür. Sehr gut wird übrigens die Empfindlichkeit der colloïden Lösungen beider Schwefelverbindungen dadurch gekennzeichnet, dass sie sich durch Filtrirpapier, das nicht durch Auswaschen sorgfältig von allen wasserlöslichen Stoffen befreit worden ist, kaum filtriren lassen. Offenbar tritt dann augenblickliche Fällung der in das Papier eindringenden Lösung und damit Verstopfen der Poren ein.

Die früheren ausführlichen Mittheilungen über die Ausfällung des colloïden Schwefelarsens durch lösliche Körper verschiedener Art erstreckten sich nicht bloß auf Angaben darüber, welche Stoffe sich indifferent gegen die colloïde Lösung verhalten und welche sie zerstören, es waren vielmehr auch die quantitativen Unterschiede in der Wirkungsfähigkeit der fällenden Stoffe dadurch fixirt worden, dass für viele derselben die Grenzverdünnungen angegeben waren, bei denen sie gegen die Colloïdssubstanz unwirksam zu werden beginnen. Die „Fällungsenergieen“ aber sind jenen Verdünnungsgraden direct proportional. Auf die an genannter Stelle niedergelegten eingehenden Erörterungen darf wohl hier einfach verwiesen werden; sie gelten in jeder Beziehung auch für das colloïde Trisulfid des Antimons. Auch für dieses wurden die Grenzverdünnungen mehrerer Stoffe, besonders aber solcher ermittelt, die bereits beim colloïden Arsensulfür Berücksichtigung gefunden hatten. Für die folgenden Stoffe wurden nach der dort beschriebenen Methode die nebenstehenden Verdünnungsgrade als Grenzen der fällenden Wirkung gefunden:



### 328 Schulze: Antimontrisulfid in wässriger Lösung.

Salzsäure	1 : 270	Kobaltchlorür	1 : 3200
Schwefelsäure	1 : 140	Eisenchlorid	1 : 2500
Oxalsäure	1 : 45	Kaliumnitrat	1 : 75
Kaliumsulfat	1 : 65	Bariumnitrat	1 : 1250
Ammoniumsulfat	1 : 130	Kaliumaluminiumalaun	1 : 35000
Magnesiumsulfat	1 : 1720	Kaliumeisenalaun	1 : 800
Mangansulfat	1 : 2060	Kaliumchromalaun	1 : 40000
Natriumchlorid	1 : 135	Brechweinstein	1 : 18
Bariumchlorid	1 : 2050		
Magnesiumchlorid	1 : 5800		

Concentrirte Weinsäurelösung giebt mit ein paar Tropfen rother Schwefelantimonlösung ein klares Gemisch, das indess rasch trübe wird; die Grenzverdünnung fällt also hier mit der höchsten Concentration zusammen. Erhitzen bewirkt sofortige Fällung. Dasselbe gilt von concentrirter Rohrzucker- und Borsäurelösung, sowie von Eisessig. Concentrirte Lösungen von Chloralhydrat, Salicylsäure und arseniger Säure, Alkohol, Kohlensäure u. s. w. zerstören dagegen die Colloidsubstanz weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur. Zeigt sich schon im indifferenten Verhalten dieser Substanzen bemerkenswerthe Uebereinstimmung mit dem colloidem Arsensulfür, so tritt dieselbe noch deutlicher hervor, wenn man die hier wie dort ermittelten Fällungsenergieen der wirksamen Stoffe mit einander vergleicht. Nur liegen die Verdünnungen, bei denen die Salze und Säuren das colloide Antimonsulfür eben noch niederzuschlagen vermögen, ausnahmslos tiefer als die für die Arsenverbindung ermittelten, was gleichfalls für die bereits früher hervorgehobene grössere Beständigkeit des ersteren spricht. Auch bei ihm aber begegnen wir denselben Beziehungen zwischen der Grösse der Fällungsenergieen und der chemischen Natur der verschiedenen Substanzen und namentlich der Salze, wie sie bereits für das colloide Schwefelarsen constatirt wurden. Auch hier erweisen sich die Alkalisalze als mit der geringsten fallenden Energie begabt; bei weit grösseren Verdünnungen noch wirken die Salze bivalenter Metalle zerstörend auf das Colloid, und das Maximum der Wirkungsfähigkeit findet sich bei den Salzen dreiverthiger Metalle. Nur die Eisenoxydsalze machen von dieser Regel eine Ausnahme, die sich vielleicht auf eine

nebenläufige chemische Einwirkung (Reduction) wird zurückführen lassen. Jene Beziehungen gewinnen somit ein erhöhtes Interesse und das Bedürfniss nach ihrer weiteren Aufhellung wird um so reger, als es sich hier um eine Erscheinung von allgemeinerer Bedeutung zu handeln scheint.

Auf die fällende Wirkung gelöster Stoffe ist nun auch die Erscheinung zurückzuführen, dass nur aus concentrirteren Brechweinsteinlösungen durch Schwefelwasserstoff unlösliches Sulfür abgeschieden wird. Denn das bei der Reaction freiwerdende weinsaure Kalium vermag gleich anderen Salzen den colloiden Zustand des Schwefelantimons nur dann zu vernichten, wenn es nicht zu stark verdünnt ist. Je mehr Wasser zugegen ist, um so mehr wird die Fällungsenergie des Salzes herabgestimmt, bis sie schliesslich gleich Null wird, und das Antimonsulfür vollständig in Lösung bleibt. Uebrigens dürfte beim Beginn der Reaction auch das noch intacte Antimonylsalz selbst als den colloidalen Zustand störend in Frage kommen. Jedenfalls aber wird man durch die eigenthümliche Verschiedenheit im Verhalten von Antimonoxylösungen verschiedener Concentration gegen Schwefelwasserstoff ungezwungen zu dem Schlusse geführt, dass das Antimontrisulfid zunächst immer in colloider Modification entstehe; es gelange demnach immer in löslicher Form zur Erscheinung, wenn keine Stoffe zugegen sind, die unter den obwaltenden Concentrationsverhältnissen störend wirken können; das Ausfallen unlöslichen Sulfüres aber sei eine secundäre Erscheinung, veranlasst durch die Einwirkung fremder gelöster Stoffe auf die nur durch geringe Kraft in Lösung gehaltene Colloidsubstanz. Ganz dasselbe dürfte von der Entstehung unlöslichen oder colloidgelösten Arsensulfüres gelten. Da sich die arsenige Säure schon in reinem Wasser verhältnissmässig reichlich auflöst, und da bei seiner Umsetzung mit Schwefelwasserstoff kein Product entsteht, das fällend wirken könnte, so vollzieht sich in der wässrigen Lösung die Bildung des Sulfüres ohne dass ein Niederschlag entsteht. Aus salzsaurer Lösung dagegen fällt sofort gelbes Trisulfid nieder,

### 330 Schulze: Antimontrisulfid in wässriger Lösung.

weil die Säure momentane Umwandlung in die unlösliche Modification bewirkt.

Höchst wahrscheinlich trifft die für die beiden Sulfüre ausgesprochene Vermuthung, der colloide lösliche Zustand sei für die in Lösungen entstehenden Stoffe der primäre, der unlösliche aber gehe erst durch die gleichzeitig vorhandenen oder im Verlaufe der Reaction sich bildenden fremden Körper aus diesem hervor, auch für andere Substanzen zu, die uns zwar zumeist in unlöslicher Form entgegenreten, die jedoch unter Umständen gleichfalls in colloid-gelöstem Zustande erhalten werden können. Insbesondere erinnern die bei der Bildung des Ferrocyan Kupfers zu beobachtenden Erscheinungen an die Verhältnisse, unter denen Antimonsulfür bald unlöslich, bald colloid gelöst auftritt. Ferrocyan kalium fällt aus Kupfervitriollösungen diese Verbindung als röthlichbraunen gallertartigen völlig unlöslichen Niederschlag. Reagiren jedoch die beiden Salze in so starker Verdünnung aufeinander, dass ein jedes in mindestens der 2000- bis 3000fachen Menge Wasser gelöst ist, so entsteht kein Niederschlag, sondern nur eine weinrothe Färbung der Flüssigkeit. Letztere enthält das Ferrocyan kupfer in colloidem Zustande gelöst und lässt sich durch Dialysiren vom gleichzeitig gebildeten Kaliumsalze befreien. Dass so starke Verdünnungen nothwendig sind, um Ferrocyan kupfer als löslichen Körper zu erhalten, harmonirt mit der an reinen Lösungen der Colloidsubstanz gemachten Erfahrung, dass bereits sehr kleine Mengen fremdartiger Stoffe dieselbe pectös machen<sup>1)</sup>. Die Bildung löslichen Kieselsäurehydrates beim Zersetzen gelöster (zum Theil auch fester) Silicate durch Säuren und das später eintretende Gelatiniren in Folge theilweisen Ueberganges in die unlösliche Modification ist ein besonders beachtenswerther Beleg für die Behauptung, dass die des colloiden Zustandes fähigen Körper zunächst als Colloide frei werden, wenn sie auf nassem Wege entstehen, und dass der unlösliche Zustand auf einen secundären Vorgang zurückzuführen sei. Dass man bei letzterem nicht

---

<sup>1)</sup> Graham, Ann. Chem. Pharm. **121**, 48.

immer nur an die fallende Thätigkeit gelöster Stoffe zu denken hat, geht schon daraus hervor, dass vielen Colloidsubstanzen die Neigung zur freiwilligen Umwandlung innewohnt, in Folge deren selbst völlig reine Lösungen in früherer oder späterer Zeit sich „zersetzen“, gelatiniren oder wie immer man diese Erscheinungen bezeichnen möge. Diese Unbeständigkeit dürfte es verschulden, dass einige der auch in colloidem Zustande bekannten Stoffe bisher nur auf Umwegen in löslicher Form erhalten werden konnten, und dass sie bei dem gewöhnlichen Verfahren ihrer Abscheidung nur in der unlöslichen Gestalt auftreten. Fehlt darum auch für sie noch die Andeutung dafür, dass sie in den ersten Phasen ihrer Entstehung aus wässriger Lösung Colloide sind, so darf doch die Möglichkeit nicht bestritten werden, sie durch geeignete Abänderung der bisher ungünstigen Verhältnisse auch auf directem Wege als Colloidsubstanzen zu erhalten. Für das Ferrocyan kupfer und das Kieselsäurehydrat, wie auch für die Trisulfüre des Arsens und Antimons sind die einzuhaltenden Bedingungen bekannt, und auch die Hydrate des Eisenoxydes und der Thonerde können durch geeignete Behandlung ihrer Lösungen direct als Colloide isolirt werden; insbesondere sei noch daran erinnert, dass die bei allmählichem Zusatz von freiem oder kohlen saurem Alkali zu Eisenoxydsalzen anfangs erscheinende tiefrothe Färbung höchst wahrscheinlich von colloid gelöstem Oxydhydrat herrührt.

Zweifellos wird es gelingen, im Laufe der Zeit noch andere gegenwärtig nur in unlöslicher Form bekannte unorganische Körper in den löslichen Colloidalzustand überzuführen. Die mühelose Auffindung der löslichen Zustände des Arsen- und Antimonsulfüres ermuthigt gewiss zu weiterem Suchen. Besondere Beachtung dürften hierbei die Erscheinungen beanspruchen, dass an Stelle der erwarteten Abscheidung eines unlöslichen Körpers Färbung oder Farbwandlung eintritt, gleichviel ob diese dauernd ist oder der Fällung flüchtig vorausgeht.

Vorläufig sei bereits jetzt und noch vor Abschluss der im Gange befindlichen Untersuchungen mitgetheilt, dass Lösungen der selenigen Säure unter ganz bestimmten Ver-

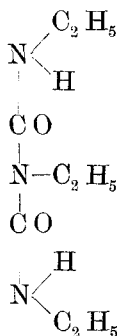
hältnissen mit schwefliger Säure tief rothe Flüssigkeiten geben, die auf Zusatz von Salzen aller Art unlösliches Selen abscheiden. Es scheint demnach auch das Selen fähig zu sein, in colloiden Modificationen zu existiren.

Freiberg i. S., Laboratorium der Bergakademie.

### Rücksichtslosigkeit chemischer Autoren gegen Verleger und das kaufende Publikum.

Wer einmal Wislicenus' Lehrbuch der organischen Chemie in die Hand bekommt, den befremdet beim ersten Blick die Raumvergeudung, welche der Autor durch den Missbrauch mit seinen chemischen Formeln und Gleichungen sich hat zu Schulden kommen lassen. Hier ein paar Beispiele als Belege:

Auf Seite 304 des Lehrbuchs nimmt die Formel des Triäthylbiurets, welche hier in natürlicher (oder vielmehr unnatürlicher) Ausdehnung wiedergegeben ist,



den Raum von 14 Zeilen ein, consumirt also, da die Seite 42 Zeilen hat, genau ein Drittheil der ganzen Columnne.

Solcher Raum verschwendender Formelbilder finden sich Hunderte in den 73 Druckbogen. — Seite 75 und 77 führen nur je drei Zeilen, S. 74 und 81 nur je zwei Zeilen Text,