

463. Ennes de Souza: Zur Kenntniss der Amalgame.

(Mitgetheilt von V. Merz.)

(Eingegangen am 7. December; verlesen in d. Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Literatur über die Amalgame ist eine sehr umfangreiche¹⁾, trotzdem fehlen, wie es scheint, noch Versuche über das Verhalten der Amalgame bei Temperaturen wenig oberhalb des Siedepunktes vom Quecksilber. Es war mithin nicht ohne Interesse zu ermitteln, ob unter den obigen Umständen atomistisch zusammengesetzte Rückstände entstehen und also die Amalgame in dieser Beziehung das Verhalten von chemischen Verbindungen zeigen oder nicht.

Hr. E. de Souza hat auf meinen Wunsch die hier bezüglichen Versuche übernommen und zunächst Silberamalgam so lange bei der Temperatur des siedenden Schwefels erhalten, bis sein Gewicht so gut wie constant blieb.

Derart behandeltes Amalgam enthielt noch an Quecksilber 12.61 und 12.74 pCt.; die Formel $Ag_{1.3} Hg$ verlangt 12.47 pCt.

Goldamalgam hatte unter denselben Umständen an Quecksilber zurückgehalten 10.02 und 10.05 pCt.; berechnet für $Au_3 Hg$ 10.13 pCt.

Diese obigen Werthe sprechen offenbar dafür, dass wirkliche chemische Verbindungen vorliegen.

Hr. de Souza wird die Versuche über Amalgame weiter ausdehnen, hierbei namentlich auch den Einfluss verschiedener Temperaturen berücksichtigen und darüber später ausführlich berichten.

Zürich, Universitätslaboratorium, December 1875.

464. L. H. Friedburg: Ueber Schwefelkohlenstoff.

(Vorläufige Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Bei Anstellung von Versuchen, welche die vollständige Reinigung des Schwefelkohlenstoffs bezweckten, bin ich zu einigen neuen Ergebnissen gelangt, welche den Schwefelkohlenstoff auch als ein Lösungsmittel für Dämpfe hinstellen.

Von den vielen, zur vollständigen Reinigung des Schwefelkohlenstoffs vorgeschlagenen Methoden, z. B. Reinigung durch Stehenlassen über Aetzkalk und nachheriges Destilliren über an der Luft geglühte und durch Wasserstoff wieder reducirte Kupferspähne, ferner durch Schütteln mit metallischem Quecksilber und folgendes Behandeln

¹⁾ Siehe Gmelin's Handbuch der unorg. Chemie.

mit Sublimat, endlich durch oftmaliges Destilliren über irgend ein reines, farbloses Pflanzenfett, beispielsweise Palmöl, ist nach vielen Erfahrungen die letztgenannte Methode die zweckmässigste.

Ich konnte jedoch in allen Fällen kein ganz vollendet reines Produkt erhalten, vielmehr fanden sich nach der Verdampfung stets noch Spuren von fremden Substanzen als Rückstand. Namentlich bei der im Grossen so sehr zweckmässigen Reinigung mittelst Destilliren über reine, farblose Pflanzenfette, die die schwefelhaltigen Verunreinigungen des Schwefelkohlenstoffs sehr vollkommen zurückhalten, fand sich dagegen stets ein geringer Fettgehalt im Destillat.

Da die chemischen Handbücher angeben, dass Salpetersäure ohne Einwirkung auf tropfbar flüssigen Schwefelkohlenstoff sei, so schien mir hier ein Schlussreinigungsmittel gegeben, welches ich auch sofort und mit Erfolg angewandt habe, um mir im Kleinen chemisch reinen Schwefelkohlenstoff darzustellen. Im Grossen wird man sich mit der Reinigung durch Pflanzenfett begnügen.

Ich nahm rothe rauchende Salpetersäure, fügte Schwefelkohlenstoff, der über Pflanzenfett gereinigt war, hinzu und liess die Flüssigkeiten unter öfterem Umschütteln während 24 Stunden stehen. Zunächst fällt auf, dass die rothen Dämpfe von Untersalpetersäure vom Schwefelkohlenstoff gelöst werden, so dass beide Flüssigkeitsschichten (die Säure wie der Schwefelkohlenstoff) nahezu gleichgefärbt erscheinen. Giesst man den Schwefelkohlenstoff ab und filtrirt ihn, so erhält man eine je nach der Temperatur mehr oder weniger rothbraun gefärbte Flüssigkeit, eben eine Lösung von Untersalpetersäure in Schwefelkohlenstoff, die an feuchter Luft raucht und sich wochenlang unverändert erhält.

Dasselbe Resultat erzielt man durch Behandeln von Schwefelkohlenstoff mit rauchender Salpetersäure am Rückflusskühler auf dem Wasserbade.

Fügt man in beiden Fällen zu dem Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Salpetersäure möglichst kaltes Wasser, so erhält man ausser der salpetersäurehaltigen Flüssigkeit einen Schwefelkohlenstoff von rosa bis violetter Farbe, der, einige Male mit Wasser gewaschen, milchig trübe von Wasserbeimengung erscheint, filtrirt aber eine klare, violett gefärbte Flüssigkeit von sehr grossem Lichtbrechungsvermögen darstellt, und zwar von grösserem als das des Schwefelkohlenstoffs ist.

Destillirt man aus dem Wasserbade mit der Vorsicht, dass das Wasser nur 50° bis 60° C. warm ist, so geht der Schwefelkohlenstoff über, während das den Schwefelkohlenstoff violett färbende Produkt zurückbleibt. Destillirt man aus kochendem Wasser, so wird Schwefelkohlenstoff, der violette Farbe angenommen hat, mit übergerissen. Der abdestillirte Schwefelkohlenstoff, noch einige Mal mit Wasser gewaschen, vom Wasser getrennt, filtrirt und destillirt, ist chemisch rein.

Die genauen Bestimmungen des specifischen Gewichtes, des Siedepunktes und der sonstigen Eigenschaften des so gereinigten Schwefelkohlenstoffs werde ich mit der Zeit ausführen, um zu prüfen, ob dieselben mit den bisher über den Schwefelkohlenstoff angegebenen Eigenschaften zusammentreffen.

Da ich die Substanz, welche dem Schwefelkohlenstoff die violette Farbe ertheilt, bisher in zu geringer Menge erhalten habe und nur angeben kann, dass sie leicht zersetzbar ist, sauer reagirt, fest und von brauner Farbe ist und Schwefel zu enthalten scheint, so lasse ich es dahingestellt, ob die Bildung dieser Substanz stets beim Behandeln von Schwefelkohlenstoff mit rauchender Salpetersäure und Wasser vor sich geht, oder ob sie abhängig von einer Verunreinigung des Schwefelkohlenstoffs ist.

Uebrigens entfärbt sich der violett gefärbte Schwefelkohlenstoff beim Behandeln mit Thierkohle. Im geschlossenen Glasrohre auf ungefähr 120° C. erhitzt, zersetzt er sich unter Gelbfärbung, Abscheidung von Kohle und von schwefliger Säure, und nur mässiger Druck giebt sich beim Oeffnen des Rohres kund.

Aber auch hier konnte ich beobachten, dass der Schwefelkohlenstoff schweflige Säure gelöst enthielt und stark schwefligsaure Reactionen zeigte. F. Sestini¹⁾ hat früher beobachtet, dass verdichtetes Schwefligsäureanhydrid sich ohne Veränderung in dem Schwefelkohlenstoff auflöst, oder sich mit demselben mischt.

Da die Violettfärbung des Schwefelkohlenstoffs nicht eintritt, wenn man die braune Lösung von Untersalpetersäure in Schwefelkohlenstoff durch Waschen mit Wasser von der Untersalpetersäure befreit, sondern nur bei Zersetzung der rothen rauchenden Salpetersäure mit Wasser bei Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff, so konnte es möglich scheinen, dass die entstehende salpetrige Säure violettfärbend eingewirkt hatte. Ich leitete deshalb, vermitteltst arseniger Säure bereitete, salpetrige Säure in Schwefelkohlenstoff. Der Schwefelkohlenstoff löst auch diese, wird aber nicht violett, sondern er nimmt die bekannte blaugrüne Färbung des Salpetrigsäureanhydrids an.

Die Gemische von Schwefelkohlenstoff und Untersalpetersäure, sowie von Schwefelkohlenstoff und salpetriger Säure lassen sich unverändert zusammen destilliren.

Ich habe zur Prüfung der Entstehung der violettfärbenden Substanz grössere Mengen durch rauchende Salpetersäure gereinigten Schwefelkohlenstoffs dargestellt und denselben der Behandlung mit rauchender Salpetersäure und Wasser unterworfen, wobei wiederum Violettfärbung in derselben Stärke eintritt.

Aus dem Mitgetheilten ergiebt sich: 1) dass zur vollständigen

¹⁾ Jahresbericht für Chemie 1868, S. 152.

Reinigung des Schwefelkohlenstoffs die Anwendung von rother rauchender Salpetersäure zu empfehlen ist, und 2) dass der Schwefelkohlenstoff auch gasförmige Substanzen, zunächst Untersalpetersäure, salpetrige Säure und schweflige Säure löst. Ich hemerke hierzu, dass bekanntlich der Rohschwefelkohlenstoff, wie er aus den Darstellungsretorten im Grossen abdestillirt, Schwefelwasserstoffgas, wahrscheinlich auch Kohlenoxysulfid in beträchtlicher Menge enthält.

Diese Versuche werden von mir fortgesetzt¹⁾, vor Allem, um die quantitativen Verhältnisse der Aufnahme von gasförmigen Körpern durch Schwefelkohlenstoff festzustellen, ferner um andere Dämpfe und Gase auf ihr Verhalten zum Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur sowohl, als im geschlossenen Rohre in der Wärme zu prüfen.

Berlin, den 9. December 1875.

465. F. A. Flückiger: Zersetzung des weissen Präcipitats durch Jod.

(Eingegangen am 8. Decbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bei der Besprechung des weissen Präcipitats wird man nicht leicht unterlassen, der merkwürdigen Zersetzungen zu gedenken, welche dasselbe durch Jod, Brom und Chlor erfährt, wie Schwarzenbach²⁾ gezeigt hat.

Ich erlaube mir, darauf aufmerksam zu machen, dass der Eingriff des Jods in die Moleküle des Präcipitates ganz ohne Vermittelung einer Flüssigkeit vor sich gehen kann. Mischt man z. B. 3 At. Präcipitat mit 4 At. Jod unter heftigstem Reiben zusammen, so tritt allerdings zunächst keine Veränderung ein, lässt man aber das Pulver ruhig stehen, so verpufft es nach kurzer Zeit; das heisst, je nach der Menge der Mischung, je nach der Form der Reibschale, je nach dem Verfahren und der Temperatur, innerhalb einer Viertelstunde oder etwas später. Ohne Zweifel beruht diese, nicht eigentlich sehr heftige, wenigstens nicht von einem Knalle begleitete Verpuffung auf der Bildung und dem Zerfalle von Jodstickstoff oder Jodamin. Auffallend ist allerdings, dass diese Zersetzung plötzlich, ohne äussere Veranlassung und gefahrlos vor sich geht, sofern man nämlich den Versuch mit nur wenigen Grammen ausführt. Neben Stickstoff (den ich zwar nicht nachgewiesen habe) entweicht dabei auch sehr viel Joddampf, und die Wärmeentwicklung ist so beträchtlich, dass der Rückstand sich ziem-

¹⁾ Ueber die Einwirkung des mit Dämpfen oder Gasen gesättigten Schwefelkohlenstoffs auf andere Körper werde ich demnächst berichten.

²⁾ Kopp-Will'scher Jahresbericht 1862, 219. — Diese Berichte VIII, 1231.