

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 fortgesetzt<sup>1)</sup>, 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 Schwarzenbach<sup>2)</sup> 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-

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

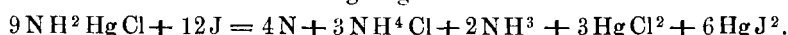
<sup>2)</sup> Kopp-Will'scher Jahresbericht 1862, 219. — Diese Berichte VIII, 1231.

lich fest zusammengesintert zeigt. Er ist durch gelbes Quecksilberjodid gefärbt, welches beim Reiben in die rothe Form übergeht.

Die Zersetzung des Präcipitats durch Jod pflege ich ferner sehr bequem in der Weise vorzuführen, dass ich sie durch Zusatz von Wasser regulire, womit ich keineswegs behaupte, dass der Verlauf des Processes alsdann genau derselbe sei. Wohl aber geht aus den in dieser Notiz niedergelegten Thatsachen hervor, dass Jod ohne weiteres auf den Präcipitat einwirkt, dass dieses auch der Fall ist, wenn die beiden Substanzen mit Wasser befeuchtet zusammengebracht werden und dass es demgemäss nicht auffallen kann, auch den Alkohol dem Wasser ähnlich, doch viel energischer wirken zu sehen.

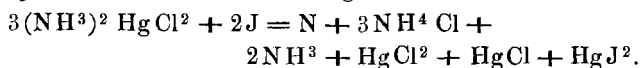
Mischt man Präcipitat und Jod in den oben angegebenen Verhältnissen und befeuchtet das Pulver mit Wasser, so beginnt sofort die Zersetzung und verräth sich durch fortwährendes Knistern, welches stundenlang andauert. Giebt man z. B. in ein möglichst kleines Kölbchen 2.26 Gramm Präcipitat, gemischt mit 1.52 Jod und 6.5 Wasser, setzt eine Gasentwicklungsröhre auf und befördert den Process durch gelegentliches, heftiges Umschütteln des Kölbchens, so lassen sich im Laufe eines halben Tages gegen 40 CC. Stickgas sammeln; jeder der schwachen, doch auf ein paar Schritte Entfernung immerhin deutlich wahrnehmbaren, knisternden Explosionen entsprechen einige Blasen Stickstoff, so dass sich der Versuch in hohem Grade zur Demonstration empfiehlt. Die übrigen Zersetzungsprodukte sind Salmiak, Ammoniak, Quecksilberchlorid, Quecksilberjodid.

Die folgende Gleichung mag ein ungefähres Bild des Verlaufes dieser auffallenden Erscheinungen geben:

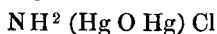


Wenn aber auch dieses Schema die Endprodukte der Vorgänge zusammenfasst, so darf es nicht den Anspruch erheben, den vollen Einblick in dieselben zu bieten. Höchst wahrscheinlich tritt vorübergehend auch Jodstickstoff auf und die verschiedenen Verhältnisse, in denen man Jod und Präcipitat zusammenbringen kann, werden sicherlich Unterschiede in den Ergebnissen der Reaction bedingen.

Auch das sogenannte schmelzbare Präcipitat wird durch Jod zersetzt, der Hauptsache nach vielleicht in folgender Art:



Dagegen wirkt das Jod unter obigen Umständen auf jene gelbe Verbindung<sup>1)</sup>, welche nach dem Auswaschen des weissen Präcipitats zurückbleibt, nur sehr wenig ein; in diesem Atomcomplexe



<sup>1)</sup> Gmelin-Kraut, Handbuch der Chemie III, S. 837. „Oxydimercuriammoniumchlorid“. U. U.

ist das Amid, wie es scheint, zu fest gebunden. Beim Zusammenreiben mit Jod bildet sich ganz ruhig anfangs Quecksilberjodür; nach einiger Zeit, rascher beim Erwärmen mit Wasser, Quecksilberjodid.

Durch unterbromige Säure oder Lösungen ihrer Alkalisalze wird der weisse Präcipitat nicht unter so lebhaft prasselnder Verpuffung zerlegt wie durch Jod bei Gegenwart von Wasser.

#### 466. Aug. Laubenheimer: Ueber Metachlornitrobenzol und einige gechlorte Azoverbindungen.

(Eingegangen am 11. December; verlesen in d. Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor einiger Zeit habe ich<sup>1)</sup> mitgetheilt, dass beim Einleiten von Chlor in mit Jod versetztes Nitrobenzol ein Chlornitrobenzol entsteht, welches seinem Schmelzpunkte nach mit dem Metachlornitrobenzol identisch ist. Beilstein und Kurbatow<sup>2)</sup> haben inzwischen meine Versuche wiederholt und sie bestätigt gefunden. Ich hatte früher das Chlornitrobenzol durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, da bei dieser Behandlung ein Rückstand blieb, der sich als Hexachlorbenzol  $C_6Cl_6$  erwies. Kekulé<sup>3)</sup> erhielt nun durch Erhitzen von Nitrobenzol mit Brom neben Stickstoff Bromderivate des Benzols und konnte danach das Hexachlorbenzol durch analoge Einwirkung des Chlors auf Nitrobenzol entstanden sein. Ich habe mich jedoch davon überzeugt, dass beim Einleiten von Chlor in reines, jodhaltiges Nitrobenzol Hexachlorbenzol in nachweisbarer Menge nicht gebildet wird, und dass das bei früheren Versuchen beobachtete Hexachlorbenzol aus dem angewandten Nitrobenzol beigemengtem Benzol entstand. Es ist daher bei Anwendung von reinem Nitrobenzol die Destillation mit Wasserdämpfen für die Reindarstellung des Chlornitrobenzols unnöthig und genügt hierzu mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol. Aus dem von dem rohen Chlornitrobenzol abgesaugten, flüssigen Theil lässt sich durch fractionirte Destillation und Abkühlen der Fractionen noch viel Metachlornitrobenzol gewinnen. Es krystallisirt beim Erkalten der warmen, alkoholischen Lösung in schwach gelblich gefärbten, abgeplatteten Prismen, welche bisweilen eine Länge von 5 Cm. erreichen. Hr. C. Bodewig in Strassburg hatte die Güte, diese Krystalle zu untersuchen und theilte mir derselbe hierüber Folgendes mit:

1) Diese Berichte VII, S. 1765.

2) Diese Berichte VIII, S. 1417.

3) Ann. Chem. Pharm. 137, 172.