

Auch die Mandelsäure, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot COOH$, haben wir mit Kaliumpermanganat oxydirt. Bei derselben war zu erwarten, dass nach der Hydroxylierung Wasserabspaltung eintreten und demgemäss Benzoylameisensäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot COOH$, entstehen würde. Diese Oxydation haben Hunäus und Zincke ¹⁾ bereits mittelst Salpetersäure ausgeführt und sie erhielten in der That Benzoylameisensäure. Bei der Oxydation der Mandelsäure durch Kaliumpermanganat erhielten wir gleichfalls reichliche Mengen Benzoylameisensäure. Dieselbe konnte durch ihren Habitus und Schmelzpunkt, durch die Eigenschaften ihres Kaliumsalzes, endlich durch Eigenschaften und Analyse des Silbersalzes identificirt werden.

Diese Reaktion ist das Gegenstück zu der von Claisen ²⁾ beobachteten Reduktion der Benzoylameisensäure zu Mandelsäure.

Chur, 8. Juli 1880.

362. H. Chapman Jones: Ueber Fünffachschwefelnatrium.

(Eingegangen am 23. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die nachfolgende Untersuchung wurde durch die Absicht veranlasst gewisse Verbindungen von doppelt gebundenem Kohlenstoff darzustellen. Da indessen die hierzu nöthigen Angaben über Bereitung und Eigenschaften von Natriumpolysulfiden fast völlig fehlen, so mussten in erster Linie diese untersucht werden, wobei es als zweifellos betrachtet werden konnte, dass sie sich wenigstens in einzelnen Punkten wesentlich von den entsprechenden Kaliumverbindungen unterscheiden.

Die Analysen der dargestellten Sulfide habe ich aus unten näher zu erörternden Gründen mit ihren Lösungen ausgeführt. Die gefundenen Werthe wurden dann auf die Gesamtmenge des vorhandenen Natriums bezogen; letzteres wurde als Sulfat bestimmt. Der Schwefel wurde durch Oxydation mit übermangansaurem Kali in Natriumhydroxydlösung und Fällung der gebildeten Schwefelsäure durch Chlorbaryum in Baryumsulfat verwandelt. Die angewandte Natronlauge war aus metallischem Natrium bereitet, da kein käufliches Produkt hinlänglich frei von Sulfat war. Der Schwefel im übermangansauren Kali wurde ermittelt und in die Zahlenergebnisse eingerechnet. Zwei Proben enthielten bezüglich 0.1 und 0.066 pCt. davon.

Zur Bestimmung des in der wässrigen Lösung vorhandenen Sulfats wurde in abgemessener Quantität in einen Ueberschuss von nahezu

¹⁾ Diese Berichte X, 1489.

²⁾ Diese Berichte X, 847.

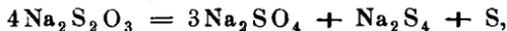
siedender verdünnter Salzsäure gegossen, damit bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung erhitzt, filtrirt und durch Chlorbaryum niedergeschlagen.

Mit Hilfe von Cadmiumcarbonat kann das Polysulfid aus seinen wässrigen Lösungen völlig entfernt werden. Indessen muss man beachten, dass der erhaltene Niederschlag in alkalischer Polysulfidlösung sich löst, so dass man, um sicher zu sein, dass die Fällung eine vollständige ist, die Mischung eine Zeit lang stehen lassen muss. Der nach der Behandlung mit Essigsäure und dem nachfolgenden Waschen gewonnene Niederschlag enthält stets weniger Schwefel, als durch die Formel des alkalischen Sulfids angezeigt wird; auch fand ich, dass der Gehalt an Sulfat in der Lösung immer zu hoch war, obgleich sich das erzeugte Cadmiumsulfid während des Waschprocesses sehr langsam oxydirte.

Die hier erörterten Sulfide wurden, falls es nicht anderweitig erwähnt ist, durch direkte Vereinigung von Natrium und Schwefel bereitet. Doch sind die erhaltenen Produkte niemals chemisch reine Körper, nicht einmal völlig in Wasser oder Alkohol löslich. Der unlösliche Theil ist hauptsächlich unveränderter Schwefel, manchmal grau durch die Gegenwart einer schwarzen Substanz¹⁾, öfters indessen blau durch eine unlösliche, blaue Verbindung, welche beim Aussetzen an die Luft nach einigen Stunden weiss wird.

Die Bereitungsweise auf trockenem Wege bringt, wenn sie auch noch so sorgfältig vorgenommen wird, einen grossen Mangel an Homogenität mit sich, doch nähert sich der lösliche Theil in seiner Zusammensetzung der Formel Na_2S_4 eher als Na_2S_5 , wenn man auch einen Ueberschuss an Schwefel anwendet und die Masse lange Zeit geschmolzen erhält.

Eine Quantität der besterhaltenen Probe wurde mit Schwefel gemischt und in einer kleinen Retorte erhitzt, bis sie bei Rothglühhitze ruhig floss. Der Natriumgehalt der Probe stieg bei dieser Operation von 24.1 auf 27.7 pCt., was ungefähr der Umwandlung von Na_2S_5 in Na_2S_4 (berechnet 22.3 auf 26.4 pCt.) entspricht. Diese Zersetzung von Fünffach- in Vierfachschwefelnatrium und Schwefel wird durch die Thatsache veranschaulicht, dass Natriumhyposulfid beim Erhitzen Schwefel, gemäss der Gleichung abgiebt:



und erklärt dies die Schwierigkeit Fünffachschwefelnatrium zu bereiten, da das geschmolzene Sulfid da, wo es nicht mit Schwefel in Berührung ist, die Neigung hat Vierfachschwefelnatrium zu bilden.

Gleichwohl kann man feste Verbindungen erhalten, welche bei der Extraktion mit Wasser Lösungen geben, die Schwefel und

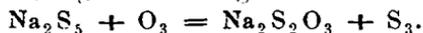
¹⁾ Vergl. Chem. News 41, 244; auch diese Berichte XIII, 1364.

Natrium im Verhältniss von 5 zu 2 enthalten¹⁾. Die hierbei einzuhaltende Vorsicht besteht darin, dass man den Schwefel genügend im Ueberschuss hält, dann, nachdem das Natrium in kleinen Stücken dem geschmolzenen Schwefel hinzugefügt ist, die Masse so lange erhitzt, bis die überstehende Schicht Schwefel siedet, und nun langsam erkalten lässt.

Wendet man aber nun Alkohol anstatt Wasser zur Lösung an, so findet man eine bedeutend grössere Menge unveränderten Schwefels und digerirt man die Natriumpolysulfide in alkoholischer Lösung mit Schwefel längere Zeit (etwa 5 Monate), so löst sich davon eine ungefähr dem Verhältniss $\text{Na}_2\text{S}_7 \cdot 3_2$ entsprechende Menge. Um zu bestimmen, ob dieser Ueberschuss von Schwefel gebunden oder nur gelöst ist und ob das Natriumpentasulfid nicht in krystallinischem Zustande erhalten werden könnte, wurde eine Lösung, welche einen sehr bedeutenden Schwefelüberschuss enthielt, mit Hilfe einer Sprengel'schen Pumpe zur Trockne verdampft. Der Ueberschuss von Schwefel krystallisirte auch wirklich heraus, aber das Sulfid war selbst nach zweimonatlicher Verdunstung völlig amorph. Es entsprach der Analyse nach der Formel des Pentasulfids.

Natriumpentasulfid löst in wässriger Lösung nur eine kleine Menge Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur auf. Nach mehrmonatlichem Digeriren hatte sich weniger Schwefel gelöst, als dem Verhältniss von 0.15 Atome Schwefel auf 1 Molekül Natriumpentasulfid entspricht; erwärmt man indessen die Lösung des letzteren, so löst sich eine beträchtliche Menge von Schwefel, scheidet sich aber sofort wieder aus, sobald die Temperatur sinkt.

Natriumpentasulfid absorbirt Sauerstoff aus der Luft mit besonderer Heftigkeit, augenscheinlich gemäss der Gleichung:

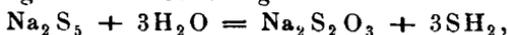


In alkoholischen Lösungen krystallisirt Natriumbisulfid allein aus und kann leicht durch Hinzufügen einer kleinen Menge Wassers wieder gelöst werden. In wässrigen Lösungen scheidet sich dagegen der Schwefel allein ab. Wiederholentlich habe ich mich davon überzeugt, dass kein Sulfat bei der freiwilligen Oxydation dieser hohen Polysulfide in alkoholischen Lösungen entsteht.

Eine wässrige Lösung von Natriumpentasulfid entwickelt bei schwachem Erwärmen Schwefelwasserstoff; beim Kochen mit Wasser sollte man einen Niederschlag von nur gelöstem Schwefel erhalten, doch habe ich niemals beobachtet, dass derartige Lösungen beim Kochen auch nur die entfernteste Neigung Niederschläge fallen zu lassen zeigen. Diese Thatsache giebt einen weiteren Beweis, dass aller Schwefel zu Natriumpentasulfid wirklich gebunden ist.

¹⁾ Vergl. Chem. News 1880, I. 461.

Die eben erwähnte, beim Erwärmen von Natriumpentasulfid erhaltene Lösung nach der Gleichung:



mag vielleicht als Zwischenprodukte die Körper $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_2$ und $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_2$ erzeugen.

Um mich zu vergewissern, ob dies der Fall ist, analysirte ich derartig bereitete Lösungen und auch solche nach zehnstündigem und nach zwanzigstündigem Kochen, und erhellt es daraus, dass sich sofort Sulfite bilden und die Zusammensetzung des Sulfids selbst unverändert bleibt. Zur Analyse wurde das letztere jedes Mal mit Cadmiumcarbonat niedergeschlagen und dann im Niederschlage das Verhältniss von Schwefel zum Cadmium bestimmt.

Im Hinblick auf die Zusammensetzung von Natriumpentasulfid steht das Verhalten des letztgenannten Körpers durchaus mit der Annahme im Einklang, dass er Tetrasulfid ist. Die grosse Leichtigkeit, mit welcher er in Monosulfid und darauf in Sulfat verwandelt werden kann (bei Anwendung von Silbersalz um das letzte Atom des doppelt gebundenen Schwefels zu ersetzen) weisen vornehmlich darauf hin. Die als Zwischenkörper gedachten Körper Di- und Trisulfid, welche allerdings nicht durch Ersatz des Schwefels im Tetrasulfid nachzuweisen waren, hoffe ich noch durch Oxydation niederer Sulfide zu erhalten. Wenigstens erhielt ich bisweilen eine Substanz, die wahrscheinlich diesen Körper repräsentirt und eine dunkelgrüne Lösung mit charakteristischen Absorptionsbändern giebt. Vielleicht gelingt es mir auch die Natur dieser interessanten Verbindungen nach dem Studium des Natriumtetrasulfids zu ergründen.

363. Em. Schöne: Ueber die Beweise, welche man für die Anwesenheit des Ozons in der atmosphärischen Luft angeführt hat.¹⁾

(Eingegangen am 19. Juli; vorgetr. in der Sitzung am 12. Juli vom Verfasser.)

Durch frühere Arbeiten²⁾ habe ich den Beweis beigebracht, dass das Wasserstoffhyperoxyd ein normaler Bestandtheil der atmosphärischen Luft ist. Hierdurch ist es erforderlich geworden die Frage über die Existenz des atmosphärischen Ozons einer neuen Untersuchung zu unterwerfen. In der gegenwärtigen Mittheilung beabsichtige ich nur die Beweise, welche man von verschiedenen Seiten für

¹⁾ Die obige Mittheilung ist ein Auszug aus einer ausführlichen Abhandlung in russischer Sprache: „Zur Frage über das Vorkommen von Ozon und Wasserstoffhyperoxyd in der atmosphärischen Luft“, welche als Festschrift zur Feier des Jahresaktes der land- und forstwirtschaftlichen Akademie in Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau im November 1877 gedruckt wurde.

²⁾ Schöne, diese Berichte VII, 1693 und XI, 482, 561, 874 und 1028.