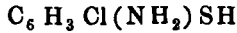


Das Chlorid wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt, und das freie wie auch das

salzsaure Chloramidophenylmercaptan auf dem gewöhnlichen Wege erhalten. Das freie Mercaptan



wurde analysirt, es wurden erhalten:

	Gefunden	Berechnet
C	45.00	45.14 pCt.
H	3.77	3.76 -
S	19.62	20.062 -

Die Ausbeute an Mercaptan war eine sehr geringe; das salzsaure Salz krystallisirt in fleischfarbenen Nadeln, welche den Krystallen des salzsauren Metachloramidophenylmercaptans vollkommen gleich sind. Die Schmelzpunkte der freien Mercaptane sind fast gleich, denn das Chloramidophenylmercaptan schmilzt bei 129°, das Metachloramidophenylmercaptan bei 130°. Ihren Eigenschaften nach glaube ich die beiden Mercaptane für identisch halten zu können und wäre somit die Constitution derselben, wie auch die der entsprechenden Sulfonsäuren festgestellt. Die Sulhydrat- resp. Sulfonylgruppe steht zur Amidogruppe in der Parastellung, zur Chlorgruppe in der Orthostellung.

Auch aus dem Chloramidophenylmercaptan konnte ich die gewünschten Basen nicht erhalten.

269. V. Merz und W. Weith: Ueber Amalgame.

(Eingegangen am 20. Juni.)

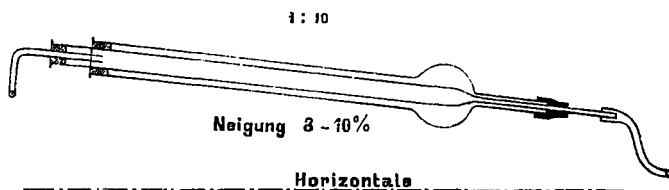
Es werden die Amalgame (Legirungen überhaupt) mitunter als isomorphe mechanische Mischungen angesehen, indessen wohl häufiger den wirklichen chemischen Verbindungen zugezählt.

Wie nicht zu übersehen ist, hat bald die eine bald die andere Anschauungsweise mehr für sich, je nach der speciell ins Auge gefassten Gruppe von Amalgamen. Besonders fällt auf, dass manche Amalgame (namentlich die Alkalimetallamalgame) unter starker Wärmeentwicklung entstehen, während die Verquickung in zahlreichen andern Fällen eine Wärmebindung, d. h. die charakteristische Erscheinung der Lösung oder blossen Verdünnung nach sich zieht.

Es war nun mit Bezug auf die Natur der Amalgame von Interesse festzustellen, ob sie beim regulirten Erhitzen ihr Quecksilber continuirlich oder aber fassbar abgestuft verlieren. Durch frühere

Mittheilung¹⁾ wird angedeutet, dass einige Amalgame auch bei höherer Temperatur sich halten, indessen weitere bezügliche Controllversuche machten eine durchgreifend wiederholte Untersuchung sehr wünschbar; sie ist von den HH. E. de Souza, F. Moë, namentlich jedoch von Hrn. J. Wójcik ausgeführt worden.

Das angewandte Verfahren harmonirte im Princip mit demjenigen bei der Untersuchung von krystallwasserhaltigen Körpern auf das bei verschiedenen Hitzgraden zurückgehaltene Wasser bezüglich wurde das betreffende Amalgam der Temperatur des siedenden Quecksilbers, Schwefels und mitunter auch Diphenylamins unterzogen. Wir liessen hierbei, nach etlichen Vorversuchen, durchweg einen Apparat anwenden, dessen Details inclusive Benutzung wohl leicht aus der nachfolgenden Zeichnung zu ersehen sind.



Der Apparat wird natürlich unter Senkung der Kugel, welche zur Aufnahme der Dampfbads substanz dient, schwach geneigt aufgestellt. Wo die innere Röhre das untere Ende des Kugelrohrs verlässt, war durch einen übergezogenen Kautschukschlauch oder auch durch Kitt, etwa Gyps, für flüssigkeitsdichten Verschluss gesorgt. Wird Schwefel genommen, so ist ein aparter Verschluss überflüssig, weil der Schwefel dicht an der erhitzten Kugel erstarrt. Das untersuchte Amalgam wurde in einem Porcellannachen in die innere Röhre gleiten gelassen, bis an ihren verjüngten Theil — lag also unmittelbar über der Dampfbads substanz im Kugelbehälter. Um die Amalgame vor der Luft zu schützen, wurde durch die innere Röhre, während der ganzen Operationszeit, im lebhaften Strome ein indifferentes Gas geleitet. Wie sich bald ergab, ist es zweckmässig, die erwähnte Röhre mit einer kleinen Woulf'schen Flasche zu verbinden, um so einen Vorhof an indifferentem Gas zu schaffen. Das entweichende Gas passirte schliesslich in einer Sicherheitsröhre als Sperrflüssigkeit gegen die Luft benutzte concentrirte Schwefelsäure. Dem allenfalls möglichen Zurückdiffundiren von Quecksilberdampf aus dem Amalgam wird durch einen an dessen Nachen gränzenden cylin-

1) Diese Berichte IX, 1050.

drischen kurzen aber dicken Glaskörper resp. durch örtliche Beschleunigung des Gasstromes vorgebeugt.

Dient als Dampfbadflüssigkeit Diphenylamin, so hat man es mitunter (ungefähr alle 5—6 Tage) zu erneuern und überdies vor der Luft zu schützen, was zweckmässig durch einen absperrenden langsamen Strom von Kohlendioxyd erreicht wird.

Die angewandten Amalgame enthielten im Durchschnitt 60 bis 80 pCt. Quecksilber. Ihr Erhitzen wurde, wenn immer möglich, so lange fortgesetzt, bis auch nach mehreren Stunden keine oder so gut wie keine Gewichtsabnahme zu erkennen war. Wie sich voraussehen lässt, wechselt der procentische Betrag an verjagtem Quecksilber für gleiche Zeiten ganz erheblich mit der Amalgammenge, dem Siedemodus (bezüglich dampfumspulter Röhrenlänge) sowie der Stromschnelle des benutzten Gases.

Wir schicken hier voraus, dass bestimmte chemische Verbindungen nicht mit Sicherheit zu eruiren waren und soll daher das Ergebniss der Untersuchung nur kurz mitgeteilt werden.

Die Amalgame selbst wurden nach bekannten Methoden, übrigens fast immer direkt eventuell unter Erhitzen dargestellt und in wechselnden Mengen, gewöhnlich zu mehreren Gramm, in den Versuch genommen.

Goldamalgam.

Dampfbad:

- a) Schwefel. — Quecksilbergehalt des Goldamalgame nach 20 Stunden 1.07, 44 Stunden 0.40, 60 Stunden 0.33 pCt.
- b) Quecksilber. — Gehalt an Quecksilber nach 24 Stunden 2.63, 75 Stunden 1.75, 114 Stunden 1.48, 134 Stunden 1.43 pCt.
- c) Diphenylamin. — Quecksilber nach 24 Stunden 7.86, 48 Stunden 5.3, 75 Stunden 4.5 pCt.

Silberamalgam.

Dampfbad:

- a) Schwefel. — 21 Std. 2.3 pCt. Quecksilber, 72 Std. 1.26, 100 Std. 1.24 pCt.
- b) Quecksilber. — 24 Std. 6.45 pCt. Quecksilber, 50 Std. 3.89, 70 Std. 2.79, 95 Std. 2.37 pCt.
- c) Diphenylamin. — 50 Std. 5.4, 78 Std. 4.4 pCt. Quecksilber.

Kupferamalgam.

Dampfbad:

- a) Schwefel. — Nach 8 Std. reines Kupfer.
- b) Quecksilber. — 24 Std. Idem.
- c) Diphenylamin. — 22 Std. 0.66 pCt. Quecksilber.

Bleisamalgam

Dampfbad:

- a) Schwefel. — 7 Std. Kaum noch Spuren von Quecksilber, 12 Std. völlig reines Blei.
- b) Quecksilber. — 15 Std. Reines Blei. (Quecksilber weder auf trockenem noch auf nassem Wege nachzuweisen.)
- c) Diphenylamin. — 70 Std. Kaum Spuren von Quecksilber.

Zinnamalgam.

Dampfbad:

- a) Schwefel. — 6 Std. Reines Zinn.
- b) Quecksilber. — 15 Std. Ebenso.
- c) Diphenylamin. — 92 Std. Quecksilber kaum nachweisbar.

Wismuthamalgam.

Dampfbad:

- a) Schwefel. — 6 Std. Reines Wismuth.
- b) Quecksilber. — 19 Std. Idem.
- c) Diphenylamin. — 45 Std. Idem.

Zinkamalgam.

Dampfbad:

- a) Schwefel. — 10 bis 15 Std. Reines Zink.
- b) Quecksilber. — 60 Std. Bloss Spuren von Quecksilber.
- c) Diphenylamin. — 45 Std. Gegen 2 pCt. Quecksilber.

Cadmiumamalgam.

Wie im Schwefel- so hinterblieb schliesslich auch im Quecksilberdampfbade durchaus reines Cadmium. Das im Diphenylaminbade rückständige Metall enthielt nach 75 Std. nur 0.35 pCt. Quecksilber, nach 100 Std. war es ganz rein. Im Luftbade bei 250—270° wurden nach 75 Std. noch 3.5 pCt. Quecksilber gefunden.

Es sei hier erwähnt, dass das Cadmium bei der Temperatur des siedenden Schwefels und im Wasserstoffstrom nicht unerheblich verdampft. Derart erfuhren 5.546 g Metall in sechs Stunden eine Gewichtsabnahme gleich 0.6911 g; andere Male war der Verlust noch grösser. Im Quecksilberdampfbade ist das Cadmium nahezu unfüchtig. 4.0978 g verloren in je 6 Std. an Gewicht nur 0.0007, dann 0.0006 g. Auch im Siedekölbchen mit überschüssigem Quecksilber verdampfen kaum mehr als Spuren von Cadmium (Nitratwandlung; Ausglühen; zurück sehr geringe Mengen von Cadmiumoxyd).

Das Zink verändert sein Gewicht selbst im Schwefeldampfbade (Wasserstoffstrom) so gut wie nicht. Ursprüngliche 4.0899 g wogen nach zehnstündigem Erhitzen noch 4.0895 g.

Amalgame des Natriums und Kaliums.

Diese Amalgame wurden, um aller Oxydation vorzubeugen, unter warmem Toluol oder geschmolzenem Paraffin dargestellt durch Einführen der genannten Alkalimetalle in Quecksilber. Das Kalium reagierte erst bei einer etwas höheren Temperatur, aber auch ruhiger und langsamer wie das Natrium.

Wegen der leichten Veränderlichkeit der Alkalimetallamalgame darf man die gleiche Probe nur einmal erhitzen und ist sie dann sofort zu analysiren. Die Versuche werden dadurch natürlich mühsam und schleppend.

Wir haben das Erhitzen der Amalgame für gewöhnlich in einem Strom von sorgfältig gereinigtem Wasserstoff, indessen andere Male auch in einem Strom von solchem Stickstoff vornehmen lassen, um nämlich zu erfahren, ob nicht eine Legirung von Wasserstoff und Alkalimetall, wenn schon nur vorübergehend, entstehe, und so das Resultat alterire. Ueberdies wurde in mehreren Fällen, um allenfalls im Amalgam vorhandenen Wasserstoff zu finden, nicht bloß das Alkalimetall bestimmt, sondern auch der durch das Amalgam entwickelte Wasserstoff ¹⁾ gemessen. Es war aber, wenigstens angenähert, nur die dem Alkalimetall äquivalente Menge.

Wir lassen gedrängt die Resultate folgen, wie sie beim Erhitzen des Natrium- und Kaliumamalgams im Schwefel- und Quecksilberdampfbad sich ergaben.

Natriumamalgam.

Schwefeldampfbad. a) Wasserstoffstrom. Einige Versuche schienen darzuthun, dass das Quecksilber im Amalgam nicht unter 76—75 pCt. heruntergehe resp. die Verbindung Na_2Hg entstehe. Doch war diese Annahme, als man das Erhitzen genügend lang fortsetzte, nicht mehr zu halten, wie namentlich die folgende von Hrn. J. Wójcik ausgeführte Versuchsreihe zeigt.

Ausgangsmaterial 4.01 pCt. Natrium.

Erhitzen Stunden	Natrium	Quecksilber
2	12.1	87.7
5.5	19.0	80.2
7	20.5	79.2
9	20.8	79.2
10	22.1	77.3
12.5	23.1	76.9
15	29.4	68.9
18	32.3	67.2
25	34.2	64.6.

¹⁾ Das Amalgam kam in einer am einen Ende geschlossenen, dabei nahezu gefüllten kleinen Röhre unter ein über Wasser stehendes Endiometer, was leicht

Der Natriumgehalt einiger Amalgame wurde a) austitriert, zu dem b) aus dem Volumen des entwickelten Wasserstoffs abgeleitet und zwar mit a) approximativ conform befunden, nämlich:

a)	5.2	19.0	20.8	31.7
b)	5.0	19.1	21.7	30.2,

b) Stickstoffstrom ¹⁾. Auch hier waren Amalgame von constanter Zusammensetzung nicht zu erlangen. Uebrigens mussten die Versuche, wegen nicht ausreichender Gasbehälter, früher unterbrochen werden als diejenigen mit dem nach Bedarf entwickelten Wasserstoff.

Ausgangsmaterial 4.28 pCt. Natrium.

Erhitzen Stunden	Natrium	Quecksilber
1	7.4	92
4.5	11.1	—
10.5	17.4	82.4
14	19.3	80.5

Quecksilberdampfbad.

Aehnlich wie im Dampf des Schwefels verhält sich das Natriumamalgam auch im Quecksilberdampf.

a) Wasserstoffstrom

Ausgangsmaterial 5.44 pCt. Natrium.

Erhitzen Stunden	Natrium	Quecksilber
5	10.5	89.0
10	13.9	85.7
34	21.5	—

Der Natriumgehalt des hochprocentigen Amalgams wurde aus dem von ihm entwickelten Wasserstoff zu 20.65 pCt. befunden.

b) Stickstoffstrom.

Ursprüngliches Amalgam 3.07 pCt. Natrium.

Erhitzen Stunden	Natrium	Quecksilber
1	4.8	94.5
2	5.0	94.6
7	6.8	92.5.

ohne Verlust auszuführen war. Die Reaktion wurde zunächst dem Wasser überlassen, später durch zugefügte verdünnte Schwefelsäure, sowie Erwärmen complet gemacht; alles Weitere entsprach den Modalitäten bei der Stickstoffbestimmung aus dem Volumen.

¹⁾ Der Stickstoff war aus der Luft abgeschieden worden und wurde vor dem Eintritt in das Amalgamrohr noch einmal über glühendes Kupfer geleitet, welches indessen durchaus blank blieb.

Kaliumamalgam.

Auch hier waren constante Verhältnisse nicht zu finden; übrigens wird dieses Amalgam zweifellos rascher zersetzt wie dasjenige des Natriums.

An Kalium reiches Amalgam entzündet sich häufig beim blossen Abplatteln oder Schneiden und mitunter schon beim Zusammenkommen mit Wasser. Daher ist die Zersetzung bezüglich Analyse solcher Amalgame zweckmässig, unter Anwendung zunächst von Weingeist und erst später von Wasser sowie Säure, auszuführen.

Schwefeldampfbad: a) Wasserstoffstrom. Wegen raschen Schwindens der Amalgame konnte das Erhitzen nur wenige Stunden lang unterhalten werden.

Ausgangsmaterial 2.83 pCt. Kalium.

Erhitzen Stunden	Kalium	Quecksilber
0.5	17.1	82.7
1.0	19.1	80.6
1.5	22.7	—
2.5	29.8	69.1,

b) Stickstoffstrom. Amalgam wie oben.

Erhitzen Stunden	Kalium	Quecksilber
1	11.8	87.5
2	18.4	80.9
3	26.8	73.3.

Quecksilberbad: a) Wasserstoffstrom. Ausgangsmaterial 2.05 pCt. Kalium.

Erhitzen Stunden	Kalium	Quecksilber
5	6.7	92.9
10	8.9	90.4
15	11.7	88.1

Kaliumgehalt des ersten sowie des letzten Amalgams, gemäss der von ihnen entwickelten Wasserstoffmenge, gleich 6.4 und 11.5 pCt.

b) Stickstoffstrom. Ausgangsmaterial wie bei a.

Erhitzen Stunden	Kalium	Quecksilber
2	3.8	95.4
5	5.6	—
10	8.2	90.9

Es ist nicht zu übersehen, dass die Amalgame des Natriums und des Kaliums im Wasserstoffstrom, zumal bei der Temperatur des siedenden Schwefels, rascher Quecksilber verlieren wie im Stickstoff-

strom. Wahrscheinlich entstehen, zwar nur vorübergehend, Legirungen der Alkalimetalle mit dem Wasserstoff.

Die an Alkalimetall relativ armen Amalgame sind bekanntlich harte, spröde Körper, im Gegensatz dazu haben die hochprocentigen Amalgame eine wachähnliche Beschaffenheit; sie lassen sich leicht schneiden und abplatten. Auch entspricht der Schmelzpunkt der Amalgame keineswegs ihrem Gehalt an Alkalimetall.

Um einen Schmelzpunkt zu finden, wurde das resp. Amalgam (halberbsen- bis erbsengrosse Stücke) in einem vertikalen beiderseitig offenen Röhrchen auf einer Stricture ruhend und von Paraffin umspült, bis zum Abtropfen erbitzt. Daneben war die Thermometerkugel.

Das probirte Amalgam muss, weil selbst feine Oxydhäutchen sein Abtropfen verzögern evtl. verhindern, möglichst blank sein; auch ist zeitweises Stochern mit einem dünnen Glasstäbchen rathsam.

Uebrigens schmelzen fast alle Amalgame nur sehr verzögert und trat förmliche Saigerang ein. Die Amalgambreccien verlieren ihren scharfen Rand, stossen flüssige Theile aus; sie tropfen ab, (vorsichtig zu stochern) und hinterlassen feste oft harte Substanz, welche in der Regel erst bei erklecklich höherer Temperatur flüssig wird. Auch die Art des Erbitzens, ob gemach oder aber brüsk, kann auf die Saigerungs- inclusive Schmelzungsverhältnisse influiren, wesshalb die nachfolgende Zusammenstellung keineswegs unvariable Werthe, sondern nur im Ganzen und Grossen geltende Befunde mittheilen soll.

Natriumamalgame.

Natrium	Schmelzpunkt	Natrium	Schmelzpunkt
3.0 pCt.	152—160°	15.5 pCt.	175—180°
4.7 -	305—315°	24.8 -	160—180°
9.3 -	276—299°	29.2 -	175—180°
12.7 -	190—209°	34.0 -	168—175°
14.0 -	170—190°	37.9 -	152—159°

Kaliumamalgame.

Kalium	Schmelzpunkt	Kalium	Schmelzpunkt
2.7 pCt.	gegen 75°	9.8 pCt.	240—245°
3.0 -	85—95°	18.2 -	175—185°
3.7 -	160—170°	24.6 -	155—170°
4.7 -	175—184°	26.0 -	153—160°
6.5 -	198—206°	29.8 -	147—152°

Es muss hier überraschen wie der Schmelzgrad der Amalgame mit ihrem Gehalt an Alkalimetall zuerst sehr rasch wächst, später jedoch umspringt und dann mehr und mehr fällt.

Auch ist dieser Wechsel leicht zu zeigen.

Wird Quecksilber unter Paraffin auf 250° erhitzt, dann Natrium¹⁾ zugefügt, so erstarrt bei 4—5 pCt. die ganze Masse, aber durch einige Procent Natrium mehr schmilzt sie vollständig.

Aehnliche Verhältnisse bieten auch das Kalium und das Quecksilber. Ihr Reactionsprodukt war bei $200-210^{\circ}$ nach Einführung von circa 9 pCt. Kalium vollständig compact und hart, kam jedoch auf weitere 6 pCt. hin wieder ganz in Fluss.

Wird übrigens das wieder geschmolzene, nun hochprocentige, ob Kalium-, ob Natriumamalgam, mit Quecksilber (Menge leicht zu ersehen) von derselben Temperatur versetzt, so erstarrt unter bedeutender Temperaturerhöhung bald die ganze Masse event. um einen Glasstab (zweckmässig am unteren Ende etwas abgeplattet) herum, welcher nun festhält, so dass sie an demselben als förmlicher Regulus aus dem Paraffin sich emporheben und so vorweisen lässt.

Eine Uebersicht der geschilderten Resultate zeigt für eine Reihe von Amalgamen, dass sie auch beim mässigen Erhitzen bestimmte Verbindungen nicht liefern.

Die Amalgame des Goldes, Silbers, Kupfers, Wismuths, Bleis, Zinns, Zinks und Cadmiums verlieren ihr Quecksilber ganz oder doch bis an geringe Mengen schon bei oder noch unter der Siedetemperatur des Quecksilbers. Wo kleine Quecksilberresidua geblieben waren, ist die Ursache wohl mehr einer mechanischen Absperrung denn chemischer Wirkung zuzuschreiben. Andererseits bildet die leichte Zersetzbarkeit der Amalgame noch offenbar keinen Beweis, dass chemische Verbindungen in ihnen nicht vorliegen.

Beachtet man übrigens die grosse Veränderlichkeit der Amalgame zusammen mit der Angabe, dass beim Abpressen der sog. Quecksilberlösungen von Metallen nicht diese selbst, sondern bestimmte Quecksilberverbindungen zurückbleiben, so hat wohl am meisten für sich zu supponiren, dass wenigstens sehr viele Amalgame zwar nur moleculare Verbindungen, aber nach festen Verhältnissen sein mögen.

Am stärksten prononcirt ist der Chemismus für die Amalgame des Kaliums und Natriums. Sie verlieren ihr Quecksilber sogar bei der Siedetemperatur des Schwefels sowie in einem Gasstrom, das sind Umstände, wo blosse Gemenge sehr rasch entmengt sein sollten, doch nur äusserst langsam. Auch sprechen für das Vorhandensein wirklicher chemischer Verbindungen die überraschenden Schmelzpunktverhältnisse.

Wahrscheinlich bestehen diese Amalgame wie bei relativ niedriger (Saigerungsvorgänge) so auch bei höherer Temperatur aus ver-

¹⁾ Anfangs stürmische später nur mässige Reaction, wonach der Zusatz an Alkalimetall zu reguliren ist.

schiedenen Verbindungen, indessen keine von ihnen hat dauerhaften Bestand und waren daher wiederkehrende feste Zusammensetzungsverhältnisse nicht zu finden.

Alkalimetallamalgame von fester Zusammensetzung werden wahrscheinlich durch Aussaigern grösserer Amalgamquanten zu erlangen sein, auch vielleicht durch Erhitzen, wenn erheblich unterhalb der Siedetemperatur des Quecksilbers operirt wird.

Wir beabsichtigen darüber gelegentlich einige Versuche ausführen zu lassen, ohne sie aber in Vorbehalt nehmen zu wollen.

Zürich, Universitätslaboratorium, Juni 1881.

270. Rud. Andreasch: Synthese der methylirten Parabansäure, der Methylthioparabansäure und des Thiocholestrophans.

[Aus dem Laboratorium des Prof. Maly in Graz.]

[Auszug aus einer der k. Akademie d. Wissenschaften in Wien am 31. März 1881 vorgelegten Abhandlung.]

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

Im Jahre 1868 wies Prof. R. Maly¹⁾ nach, dass sich der Allylsulfoharnstoff oder das Thiosinamin mit Cyangas zu verbinden im Stande sei, und stellte auf diesem synthetischen Wege eine Reihe von meist prachtvoll krystallisirenden Verbindungen dar, die man in Folge ihres Verhaltens als substituirte Thioparabansäuren oder Oxalylsulfoharnstoffe betrachten muss.

Nachdem es wahrscheinlich war, dass nicht allein die Allyl enthaltenden Sulfoharnstoffe, sondern überhaupt alle einfach oder symmetrisch-zweifach substituirten Thioharnstoffe das gleiche Verhalten gegenüber dem Cyan zeigen würden, so wurde der Versuch auch in der Methylreihe gemacht, da gerade die methylirten Parabansäuren insofern erhöhtes Interesse beanspruchen, als sie durch Oxydation von Caffein und Theobromin²⁾ erhalten werden.

Einwirkung von Cyan auf Methylthioharnstoff; Bildung von Methylthioparabansäure.

In die alkoholische Lösung von aus Methylsenföl und Ammoniak dargestelltem Methylthioharnstoff (Schmelzpunkt 118° C.) wurde anhaltend Cyangas geleitet, welches sehr rasch unter Dunkelfärbung absorbirt wurde.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 66, 129 und 73, 180.

²⁾ Maly und Hinteregger, Monatshefte für Chemie II, 87. Diese Berichte XIV, 728.