

Wie man sieht, sind die Grenzen nicht gleich, auch stimmen sie nicht mit den theoretischen Grenzen, die nach Guldberg-Waage'scher Theorie sich berechnen, überein. War der Schluss, dass die Aetherbildung keine umkehrbare Reaktion, richtig?

Nach dem Gesagten glaube ich die Bestimmungen und Behauptungen, die ich in meiner Abhandlung über die Bildung und Zersetzung des Acetanilids niedergeschrieben habe, aufrecht erhalten zu sollen.

Am Schlusse seiner Bemerkung sagt Hr. L. Meyer, dass er die Bildung der Amide, da ich daran arbeite, zunächst nicht weiter bearbeiten lassen wird. Ich möchte meinen geehrten Opponenten bitten, dies nicht zu thun. Wird die Frage über die Amidbildung von verschiedenen Seiten durch selbstständige, quantitative Methoden in Angriff genommen, so kann es nur fördernd für die Wissenschaft sein.

Petersburg, den 13. Oktober 1882.

#### 473. H. Schwarz: Vorlesungsexperimente mit Zinkstaub und Schwefel.

(Eingegangen am 18. Oktober; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Man pflegt in den Vorlesungen als Erläuterung der direkten Vereinigung von Elementen oder der Eigenschaften des Schwefels gewöhnlich die Verbindung desselben mit Kupferfolie oder feinen Eisenfeilspännen vorzuführen. Viel brillanter und wahrhaft überraschend ist der Erfolg, wenn man ein inniges Gemisch von Zinkstaub und Schwefel anwendet. Wird das bekannte Nebenprodukt der Zinkdarstellung, der Zinkstaub, nach dem Durchsieben innig mit gepulvertem Schwefel oder gewaschenen Schwefelblumen im Atomgewichtsverhältnisse, 65 Gewichtstheile Zink, 32 Gewichtstheile Schwefel (etwa 2 Theile Zinkstaub auf 1 Theil Schwefel) in einer Reibschale innig aber vorsichtig (s. u.) gemischt, so lässt sich das Gemenge durch ein Zündhölzchen leicht entzünden und brennt schiesspulverartig mit einer mächtigen, helleuchtenden, etwas grünlichen Flamme ab. Es bleibt nur ein geringer hellgelblichweisser Rückstand von Schwefelzink; das meiste davon verbreitet sich als Wolke in der Luft und überzieht die nahe liegenden Gegenstände mit einem weissen Beschlag. Ich kam zu dem Versuche, als ich das neuerdings von England als gut deckend erkannte Gemisch von schwefelsaurem Baryum (Blanc fixe) und Schwefelzink nachbilden wollte, und war sehr überrascht, als beim Erhitzen des Porcellantiegels mit der Zinkschwefelmischung eine nicht unbedeutende Explosion eintrat. Die Zündung kann übrigens auch durch

den Induktionsfunken leicht erfolgen, die durch den galvanisch glühenden Platindrath indessen gelingt nicht so gut, da bei der Berührung desselben mit dem Pulver Ableitung des Stromes erfolgt. Sehr interessant ist es ferner, dass sich das Zinkschwefelpulver auch bei einem kräftigen Schläge mit dem Hammer theilweise entflammt. Man muss analog verfahren, wie bei der Entzündung des gewöhnlichen Schiesspulvers durch den Schlag, was auch nur dann möglich ist, wenn man das Pulverhäufchen zuerst durch leichtes Klopfen zusammendrückt und dann einen kräftigen Schlag folgen lässt. Gewöhnlich entflammt sich nur der gerade getroffene Theil des Zinkpulvers; es tritt dabei ein grünlich weisser Blitz auf. Am überraschendsten erscheint es indessen, dass man mit diesem Zinkpulver auch mechanische Wirkungen erzielt, dass man damit schiessen kann. In einem Pulverprobirapparate, bei welchem ein zwischen zwei Säulen geführtes, schweres Eisenstück als Verschluss eines kleinen Probirmörser dient, der die Pulverladung aufnimmt, zeigte sich beim Abfeuern durch eine Steppine 2 g des Zinkpulvers etwa so merksam als  $\frac{1}{2}$  g gewöhnlichen Sprengpulvers.

Gewöhnlich erklärt man die Wirkung der Explosivmittel dadurch, dass sich aus einer festen oder flüssigen Substanz durch die Zersetzung ein grosses Volumen Gas bildet. Diese werden gleichzeitig durch die entwickelte Wärme sehr stark ausgedehnt und nehmen daher im abgeschlossenen Raume eine hohe Spannung an.

Ich wurde dadurch zu der Annahme geführt, dass im Zinkstaube vielleicht occludirte oder an der Oberfläche gebundene Gase, Wasserstoff und Kohlenoxyd vorhanden seien und dass auch die Wirkung des Zinkstaubes auf organische Substanzen, z. B. die Reduktion des Alizarins zu Anthracen auf diesen occludirten Wasserstoff zurückzuführen sei. Um dies zu prüfen, wurde bei  $100^{\circ}$  zur Constanz getrockneter Zinkstaub in einem beiderseits offenen Verbrennungsrohre (mit gekörntem Kupferoxyd) im Sauerstoffstrome verbrannt.

Ein vorgelegter gewogener Chlorcalcium- und Kaliapparat nahmen dabei indessen nur unbedeutend an Gewicht zu.

3.01 g Zinkstaub gaben  $0.013 \text{ g H}_2\text{O} = 0.00144 \text{ g H} = 0.056 \text{ pCt.}$   
 $0.013 \text{ g CO}_2 = 0.003545 \text{ g C} = 0.13 \text{ »}$

Wahrscheinlich rührt dieses Wasser und diese Kohlensäure von beigemischem Zinkoxydhydrat und Carbonat oder letztere von beigemengtem Kohlenstaub her.

Wenn nun auch diese Verbindungen bei der Explosion etwas Gas abgeben können, möglicher Weise auch die anhaftende Luft oder das Zinkoxyd schweflige Säure bildet, so fällt doch die Hauptexplosionswirkung der Tension des entstehenden Schwefelzinks zu. Wir haben also ein Analogon der Knallgasexplosion, wo auch allein die hohe Temperatur die hohe Spannung hervorbringt. Bekanntlich reagirt der

Schwefel auf geschmolzenes Zink sehr wenig; es ist sogar eine Reinigungsmethode desselben von Blei und Eisen auf die Behandlung mit Schwefel basirt.

Ich glaube, dass hier eine Wirkung, analog der des Leidenfrost'schen Phänomens vorliegt. Der Schwefel verbindet sich nicht mit dem geschmolzenen Zink, weil er durch die Hitze desselben rasch verdampft und nur sehr wenig damit in Berührung kommt. Es mag sich auch eine dünne Schicht Zinkoxyd oder Schwefelzink zwischen Metall und Schwefel legen.

Gebundener Schwefel dagegen, wie im Kaliumpolysulfuret und Zinnober, geht mit Zink beim Erhitzen energische Verbindung ein. (Gmelin III, S. 16.)

Die leichte Verbindungsfähigkeit des Zinkstaubes mit Schwefel führte zu weiteren Versuchen.

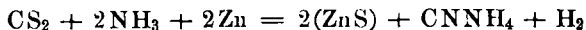
Leitet man Schwefelkohlenstoffdampf aus einer kleinen Retorte durch ein mit Zinkstaub gefülltes, schwach erhitztes Verbrennungsrohr, so tritt ein Erglühen des Zinkstaubes ein, sobald der Schwefelkohlenstoffdampf damit in Berührung tritt, es bildet sich reichlich Schwefelzink und es scheidet sich russartiger Kohlenstoff in reichlicher Menge ab. Um das Vorhandensein von Kohlenstoff im Schwefelkohlenstoff den Zuhörern zu demonstrieren, giebt es kaum einen prägnanteren Versuch. Derselbe kann auch leicht so angestellt werden, dass man den Zinkstaub in einem Kolben erhitzt und durch ein gebogenes Glasrohr den Dampf des Schwefelkohlenstoffs darauf leitet.

Dass Kohlenstoff in *Statu nascendi* sich leicht mit ebenfalls nascerendem Wasserstoff verbindet, zeigt folgendes Experiment. Aus einem Schwefelwasserstoffentwickler leitet man das Gas durch eine mit Schwefelkohlenstoff beschickte Waschflasche und dieses Gemisch von Schwefelkohlenstoffdampf und Schwefelwasserstoff dann über mässig erhitzten Zinkstaub, der ebenfalls in einem schwer schmelzbarem Glasrohr enthalten ist. An dieses schliesst sich ein Waschapparat mit Kalilauge zum Zurückhalten des unzersetzten Schwefelwasserstoffs und endlich ein Auffanggasometer. Es tritt auch hier ein Erglühen des Zinkstaubes indessen ein geringerer Absatz von Kohle ein, und im Gasometer sammelt sich ein Gas, welches neben freiem Wasserstoff reichliche Mengen Methan enthält, mit schwach leuchtender Flamme brennt, mit Luft gemischt beim Anzünden detonirt und Kohlensäure bildet. Es genügt, einen aliquoten Theil durch ein erhitztes Verbrennungsrohr mit Kupferoxyd zu leiten, so eine Art Elementaranalyse zu machen und aus der gebildeten Kohlensäure und dem Amid die Zusammensetzung des Gases abzuleiten.

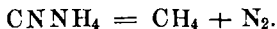
Es wurden auf diese Art in zwei Analysen

CH <sub>4</sub>	70.68	69.72 pCt.
H	29.32	30.28 »

frei gefunden, was nicht Wunder nehmen kann, da überschüssiger Schwefelwasserstoff ebenfalls Schwefel abgibt und Wasserstoff hinterlässt. Wird der Schwefelwasserstoff bei diesem Experiment durch Ammoniak ersetzt, so bildet sich nach der Formel

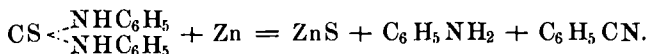


in der That etwas Cyanammonium, das sich leicht durch die Berlinerblaureaktion constatiren lässt; daneben entsteht aber noch viel brennbares Gas (Methan), vielleicht nach der Formel



Auch organische Schwefelverbindungen werden leicht durch erhitzten Zinkstaub entschwefelt. Was Merz und Weith mittelst Kupferpulver erreichten<sup>1)</sup>, erzielt man ebenso bequem mit Zinkstaub.

Thiocarbanilid in Dampfform über den erhitzten Zinkstaub geleitet, zerfällt in Anilin und Benzonitril nach der Formel



Wenn man das überdestillirte Oel mit Aether auflöst, diesen mit verdünnter Salzsäure schüttelt, die abgesonderte wässrige Lösung aber nach dem Zusatz von Aetzalkali wieder mit Aether schüttelt, so behält man in der ersten Aetherportion das Benzonitril, in der zweiten das Anilin.

Aus dem ersteren lässt sich leicht durch die Verseifung mit alkoholischem Kali Benzoësäure mit ihrem Schmelzpunkt von 121° und der charakteristischen Krystallisation darstellen, während die zweite Portion alle Anilinreaktionen giebt.

Thiocarbtoluidid, aus Paratoluidin dargestellt, gab in gleicher Art regenerirtes Paratoluidin, das aus alkoholischer Lösung durch alkoholische Oxalsäurelösung vollkommen gefällt wird — und Tolunitril, welches mit Wasserdampf übergeht, aus Aether krystallisirt, kurz genau die angegebenen Kennzeichen bietet.

Aus Allylsenfölen endlich wurde Cyanallyl und aus diesem durch alkoholisches Kali Ammoniak und Crotonsäure erhalten.

Man sieht, wie instruktiv diese Entschwefelung mittelst Zinkstaub auch in den Vorlesungen über organische Chemie verwerthet werden kann.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 967 u. o. O.