

Chinhydrondicarbonsäureester,  $C_{12}H_{14}O_6$ , übergeht, dessen Säure durch trockne Destillation eine grosse Menge von Hydrochinon,  $C_6H_6O_2$ , liefert.

Was die Constitution des Acetessigesters betrifft, gegen dessen, von Frankland und Duppa aufgestellte und allgemein angenommene Constitutionsformel verschiedene Gründe sprachen, wie ich in der Einleitung zu jener Arbeit: »Ueber Beiträge zur Kenntniss des Acetessigesters«<sup>1)</sup> gezeigt habe, so glaube ich nun nicht mehr die Richtigkeit derselben bezweifeln zu dürfen, da sowohl die von E. Lippmann und M. Conrad behaupteten Bromadditionsprodukte nicht dargestellt werden konnten, als auch von M. Conrad<sup>2)</sup> ein Analogon zu dem Kupferacetessigester in der Kupferbarbitursäure Baeyer's gefunden wurde, die gleichfalls von grüner Farbe ist, obgleich bei ihr eine direkte Verbindung von Kupfer mit Kohlenstoff angenommen werden muss. Vor allem aber spricht am meisten für die Richtigkeit der Frankland-Duppa'schen Formel die vor Kurzem in diesen Berichten gebrachte Mittheilung der Herren A. E. Matthews und W. R. Hodgkinson<sup>3)</sup>, denen es gelungen sein soll, den Acetessigester aus dem Acetonchlorür mit Hülfe des Cyanides darzustellen.

München, im Januar 1883.

## 20. K. Heumann: Verbrennung des Schwefels mit weisser Phosphoreszenzflamme.

(Eingegangen am 17. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Kurzem brachte Hr. Perkin<sup>4)</sup> die schon von Davy beobachtete, von schwach leuchtender Flamme begleitete unvollständige Verbrennung des Aethers zur Sprache, und seine Mittheilung regte in mir die Frage an, ob unter den Metalloiden wirklich der Phosphor das einzige Element ist, welches eine derartige, bei niederer Temperatur erfolgende und von Phosphoreszenz begleitete Verbrennungserscheinung zeigt und ob nicht die ihm nahestehenden Elemente Schwefel, Selen, Arsen etc. unter analogen Umständen ebenfalls zu phosphoresciren vermögen.

Während sich Phosphor schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Lichterscheinung oxydirt, war voraussichtlich für den weit

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 213, 135.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 2847.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XV, 2679.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XV, 2155.

schwerer entzündlichen Schwefel eine höhere Temperatur nöthig und als ich Schwefel im Dunkeln auf einer Metall- oder Porzellanplatte erhitzte, zeigte sich in der That plötzlich ein helles Phosphoresciren der aufsteigenden Schwefeldämpfe.

Der Schwefel brannte förmlich mit grosser bläulich grauweisser Flamme, welche von der gewöhnlichen, schön blauen Schwefelflamme völlig verschieden war.

Bei stärkerem Erhitzen trat plötzlich die viel intensivere blaue Flamme auf, doch war häufig neben ihr auch noch die weissliche Flamme zu bemerken.

Im Gegensatz zu der Schwefligsäuregas in Menge entwickelnden blauen Schwefelflamme zeigten die über der Phosphoreszenzflamme sich erhebenden Dämpfe jenen scharfen, an Wasserstoffsupersulfid, Kampher und Ozon erinnernden Geruch, welchen man gewöhnlich dem dampfförmigen Schwefel selbst zuschreibt.

Die Phosphorescenz des Schwefels lässt sich auch in folgender Art leicht beobachten. Wird ein in der Gasflamme erhitzter Glasstab in gepulverten Schwefel getaucht, so bleibt derselbe am Stabe hängen, schmilzt und entflammt sich; bläst man nun die blaue Schwefelflamme aus, so brennt der Schwefel trotzdem ruhig weiter, aber jetzt mit jener weisslichen, nur im Dunkeln gut sichtbaren Flamme. Dieselbe erlöscht nach einiger Zeit, sobald der Glasstab zu sehr erkaltet ist. War er von Anfang nicht stark genug erhitzt worden, so zeigt sich nach dem Ausblasen der blauen Flamme die weisse nicht; war der Glasstab zu heiss, so kehrt die blaue Flamme nach dem Ausblasen alsbald wieder zurück.

Ganz besonders schön zeigt sich die Phosphorescenz, wenn der Schwefel auf einer Platte im Inuern eines metallenen Luftbads rasch auf ca. 180° erhitzt wird; 10—20 cm lange, weisse Flammen erfüllen flackernd das Innere des Kastens. Durch Regulirung der Gaslampe gelingt es leicht, diese Phosphorescenzverbrennung stundenlang im Gang zu erhalten, ohne dass die gewöhnliche blaue Schwefelflamme auftritt.

Da die Phosphorescenz vielleicht von irgend einer dem Schwefel anhaftenden Verunreinigung herrühren konnte, so wurden verschiedene Schwefelsorten: Stangenschwefel, Schwefelblumen und Schwefelmilch, sowie gediegener Schwefel von sehr verschiedenen Fundorten geprüft, aber immer mit demselben Erfolg.

Ein durch wiederholte Destillation gereinigter Stangenschwefel zeigte ebenfalls in allen Fraktionen die Phosphoreszenzflamme; auch nach stundenlangem Kochen für sich oder mit concentrirter Salpetersäure (zur Entfernung etwa anwesenden Wasserstoffsupersulfids) besass der Schwefel noch immer jenes auffallende Phosphorescenzvermögen.

Dass die Phosphorescenz eine dem Schwefel selbst zukommende Eigenschaft ist, ergibt sich auch daraus, dass viele Schwefelverbindungen dieselbe Erscheinung zeigen. Insbesondere liefert Zinnober, gefälltes oder natürliches Schwefelantimon, Schwefelarsen, Musivgold, sowie unterschwefligsaures Natrium, xanthogensaures Kalium, Sulfoharnstoff etc. beim Erhitzen jene schwachleuchtende, weissliche Flamme, deren Dämpfe den Geruch des Schwefligsäuregases nicht zeigen.

Es erscheint daher als eine gemeinsame Eigenschaft der bei starkem Erhitzen an der Luft mit blauer Schwefelflamme verbrennenden Schwefelverbindungen, dass sie bei etwas niedrigerer Temperatur eine weissliche Phosphoreszenzflamme erzeugen.

Diese Bezeichnung verdient die Erscheinung in der That, denn die Licht- und Wärmeentwicklung der Flamme ist sehr gering; letztere kann zwar auch bei Tagesbeleuchtung in einer etwas dunkeln Zimmerecke wahrgenommen werden, aber nur im Finsternen ist die Erscheinung eine überraschend brillante. Die durch den Verbrennungsprocess erzeugte Wärme kann nur sehr unbedeutend sein, denn Papier vermag die weisse Flamme nicht zu bräunen, Schwefel natürlich nicht zu entzünden; ungestraft kann man den Finger in der Flamme verweilen lassen und das die Temperatur des Luftbads anzeigende Thermometer steigt nicht merklich, wenn seine Kugel von der Schwefelflamme bespült wird. Wird jedoch ein Glasstab, an welchem sich mit weisser Flamme brennender Schwefel befindet in ein mit Sauerstoffgas gefülltes Gefäss getaucht, so tritt sofort unter schwacher Verpuffung die gewöhnliche prächtig blaue Schwefelflamme auf.

Eine Temperatur, bei welcher der Schwefel in der Luft nur eine Phosphoreszenzflamme zu erzeugen vermag, bewirkt im reinen Sauerstoff also schon die gewöhnliche energische Verbrennung.

Was endlich das Verbrennungsprodukt betrifft, welches der Schwefel bei jener Phosphoreszenzerscheinung liefert, so schien es wegen der Analogie mit Phosphor und Selen, welches bei seiner Verbrennung neben Selendioxyd ein nach Rettigen riechendes, noch nicht isolirtes Selenoxyd erzeugt, sehr wahrscheinlich, dass eine niedrigere Oxydationsstufe des Schwefels als das Schwefligsäureanhydrid entstände. Auffallend war es aber, dass der scharfe, die Augen beissende Geruch, welchen die über der weissen Flamme aufsteigenden Dämpfe zeigten, auch zu bemerken war, ehe noch die weisse Flamme sich gebildet hatte. Die über letzterer sich erhebenden Dämpfe zeigten jedoch nicht entfernt den Geruch nach Schwefligsäuregas; dagegen trat letzterer sehr deutlich auf, wenn nicht Schwefel oder Zinnober, sondern Pyrit oder Kupferkies zur Erzeugung der Phosphoreszenzflamme angewendet wurde.

Zur Untersuchung der von der weissen Schwefelflamme gelieferten Produkte wurde reiner Schwefel auf einer flachen Eisenschale in einem Luftbad erhitzt, dessen Thüre an ihrer unteren Seite mit einer der Luft den Eintritt gestattenden Oeffnung versehen war. Die aus einer Tubulatur in der Decke des Kastens austretenden Gase hatten zunächst ein langes Kühlrohr zu passiren, in welchem sich mitgerissene Schwefeldämpfe verdichten konnten und gelangten dann in ein System von 5 mit Kugeln versehenen U-förmigen Absorptionsröhren, deren letzte mit einem Aspirator in Verbindung stand. Die beiden ersten U-Röhren enthielten  $\frac{1}{10}$  Normaljodlösung, die zwei folgenden aber reine Jodkaliumlösung, welche den Zweck hatte, das aus den vorderen Röhren in Folge des stundenlang hindurchstreichenden Luftstroms verflüchtigte Jod zurückzuhalten. Die letztere Röhre erwies sich jedoch überflüssig, da sie am Ende des Versuchs kein Jod aufgenommen hatte. Die fünfte U-Röhre war von der vorhergehenden durch ein kleines, mit Baumwolle gefülltes Röhrchen getrennt und enthielt rauchende Salpetersäure, deren Zweck es war, Schwefelverbindungen, welche etwa von der Jodlösung nicht absorbiert würden, zurückzuhalten. Die Erhitzung des Luftbades wurde derart sorgfältig regulirt, dass während der mehrstündigen Versuchsdauer sich nur weisse Phosphoreszenzflammen bildeten, niemals aber die gewöhnliche Schwefelflamme auftrat, was durch die Oeffnung in der Thüre des Luftbades genau beobachtet werden musste. Nach Beendigung des Versuches wurde der Inhalt der 4 ersten U-Röhren vereinigt, auf 100 ccm verdünnt und in 2 Theile getheilt. In einen Theil der Flüssigkeit wurde das noch vorhandene freie Jod mit Hyposulfit zurücktitrirt, während im anderen Theil die gebildete Schwefelsäure durch Fällung mit Chlorbaryum bestimmt wurde. Die in der letzten U-Röhre enthaltene rauchende Salpetersäure erwies sich frei von Schwefelsäure; aller Schwefel war also von der Jodlösung zurückgehalten worden.

Versuch I. Vorgelegt wurden 39 ccm  $\frac{1}{10}$  Normaljodlösung, welche nach vierstündigem Durchleiten der Verbrennungsprodukte auf 100 ccm verdünnt wurden. In 20 ccm dieser Flüssigkeit wurde das freie Jod zurücktitrirt und gefunden, dass im Ganzen 35.39 ccm Jodlösung gebunden worden waren, entsprechend 0.02831 g Sauerstoff, welche 0.05505 Schwefel in Schwefelsäure übergeführt hatten. Es ergibt sich hieraus folgendes Atomverhältniss:

$$\begin{array}{rcl} \text{S} & = & 0.05505 \quad 0.00172 \quad 1 \\ \text{O} & = & 0.02831 \quad 0.00176 \quad 1.02. \end{array}$$

Versuch II wurde mit 26 ccm Jodlösung ausgeführt. Der Jodverbrauch betrug 20.13 ccm entsprechend 0.01610 g Sauerstoff; an Schwefel wurde gefunden 0.03098 g. Das Atomverhältniss ist

$$\begin{array}{rcl} \text{S} & = & 0.03098 \quad 0.000968 \quad 1 \\ \text{O} & = & 0.01610 \quad 0.0010 \quad 1.03. \end{array}$$

Aus diesen Versuchen ergibt sich also, dass zur Ueberführung des Phosphorescenzprodukts in Schwefelsäure auf 1 Atom Schwefel 1 Atom Sauerstoff nöthig war und dass also nichts Anderes als Schwefeldioxyd entsteht, wenn Schwefel mit weisser Phosphorescenzflamme verbrennt.

Die Menge des gebildeten Verbrennungsprodukts ist aber eine sehr geringe, wie dies ja vielleicht in noch höherem Grade auch bei der Phosphorescenz des Phosphors der Fall ist.

Die Möglichkeit, dass vielleicht ein Theil des Verbrennungsproduktes durch Jod nicht zu Schwefelsäure, sondern z. B. zu Tetrathionsäure oxydirt würde, erwies sich ebenfalls als ausgeschlossen, da die nach der Fällung mit Chlorbaryum filtrirte Flüssigkeit vollkommen frei von Schwefel war, denn nach dem Eindampfen zur Trockne und mehrfachem Erhitzen des Rückstandes mit rauchender Salpetersäure konnte auch keine Spur von Baryumsulfat erhalten werden. Erinnern wir uns jedoch daran, dass die wohl unwägbare Menge Phosphor, welche sich beim Anstreichen eines Zündholzes an der rauhen Fläche ablöst, viele Stunden lang lebhaft phosphorescirt und dabei nur unwägbare Spuren eines Oxydationsproduktes erzeugt, so erscheint es immerhin nicht durchaus unmöglich, dass neben Schwefligsäureanhydrid, welches als das wesentliche Phosphorescenzprodukt des Schwefels erscheint und auf's Bestimmteste nachgewiesen ist, nicht auch noch eine niedrigere Oxydationsstufe des Schwefels entstehe, jedoch in so geringer Menge, dass eine Nachweisung mit den uns zu Gebot stehenden Mitteln zur Zeit nicht ausführbar ist.

Die Thatsache, dass die Verbrennungsprodukte, welche die durch Erhitzen von Pyrit oder Kupferkies entstehende Phosphorescenzflamme zeigt, deutlich dem Geruch der schwefligen Säure zeigen, während bei Anwendung von Schwefel, Zinnober, Natriumhyposulfit etc. nur jener scharfe an Wasserstoffsupersulfid und Kampher erinnernde Geruch bemerkt wird, erklärt sich nun leicht dadurch, dass die letztgenannten Körper neben der höchst geringfügigen Menge an schwefliger Säure, welche die weisse Flamme erzeugt, noch verhältnissmässig grosse Quantitäten an unverbranntem, stark riechendem Schwefeldampf liefern, was bei Pyrit und Kupferkies, welche weniger leicht den Schwefel als solchen abgeben, nicht geschieht. —

Es ist in hohem Grade auffallend, dass ein seit Jahrtausenden bekannter Körper wie der Schwefel eine so eigenthümliche, und so leicht herbeizuführende Verbrennungserscheinung zeigt, ohne dass diese von den Millionen Menschen, welche schon Schwefel entzündet haben, beobachtet worden sein sollte; doch zeigt die chemische Literatur keine hierauf bezügliche Angabe. Uebrigens glaube ich mich zu erinnern, irgendwo vor vielen Jahren schon einmal von einem phospho-

rescirenden Schwefel gehört zu haben und bei der Verbrennung des Schwefels oder dem Rösten der Kiese in den Schwefelsäurefabriken und Hüttenwerken mag wohl gelegentlich die Phosphoreszenzflamme wahrgenommen worden sein.

Jedermann weiss, dass Phosphor im Dunkeln leuchtet, aber die bei gut angestelltem Versuch weit brillantere Phosphoreszenzflamme des Schwefels ist völlig unbekannt geblieben. —

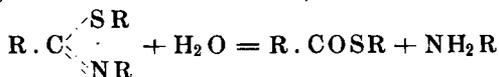
Zürich, Chem. techn. Laborat. des Polytechnikums.

### 30. O. Wallach und M. Wüsten: Ueber einige Isothiamide und aus ihnen gewonnene Amidine.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 23. Januar.)

Die Isothiamide<sup>1)</sup> können, wie früher gezeigt worden ist<sup>2)</sup>, zur Gewinnung geschwefelter Säuren dienen, die sie nach dem Schema:



<sup>1)</sup> Die Existenz einer mit den Thiamiden isomeren Körperklasse ist zuerst von mir im Jahre 1878 erwiesen, sowie die Constitution dieser Verbindungen durch ein genaues Studium ihres Verhaltens mit Sicherheit festgestellt worden und zwar ehe die Constitution der bereits vorher mehrfach beobachteten Alkyljodidadditionsprodukte anderer schwefelhaltiger Verbindungen aufgeklärt war. Die sehr schnell darauf folgenden interessanten und schönen Untersuchungen von Pinner und Klein, Klinger und Bernthsen, Liebermann u. A. haben dann gezeigt, dass die von mir aufgefundene Klasse von Verbindungen und die Reaktionen, mittelst welcher man zu ihnen gelangt, nicht ohne Analogie sind.

Diese Thatsachen glaube ich deshalb beiläufig erwähnen zu sollen, weil ich in einer meiner ersten Publikationen über den Gegenstand eine ausführliche Abhandlung und Darlegung der einschlagenden »theoretischen Beziehungen« zu geben versprochen habe, was aber unterblieben ist.

In den erwähnten späteren, von den meinigen natürlich unabhängigen Arbeiten Anderer sind nämlich so viele der Auseinandersetzungen, welche beabsichtigt waren, an der Hand ähnlicher Beispiele und mit ausführlicher Heranziehung meiner Versuche gemacht worden, dass ich meinerseits auf eine Zusammenfassung der von mir geförderten Resultate und theoretischen Gesichtspunkte verzichten darf. Dagegen möchte ich mir erlauben, zur Beurtheilung der historischen Stellung der diesbezüglichen Untersuchungen (vergl. diese Berichte XV, 563) auf meine Veröffentlichung in diesen Berichten XI, 1590 u. f. hinzuweisen.

Wallach.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, 1062.