

setzung der Amide vorbehalten und habe schon bereits das des Acetamids angefangen.

Die Theorie der beschriebenen Verdrängungen möchte ich besprechen nach Abschluss der Untersuchung über die partielle Verdrängung derselben Basen.

St. Petersburg, Ende Januar 1883.

64. W. Spring: Bildung von Arseniden durch Druck.

(Eingegangen am 10. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ich habe mir vorgenommen, meinen Untersuchungen über die Einwirkung des Druckes auf gepulverte Substanzen¹⁾ und die Bildung von Legirungen durch Druck²⁾ ein systematisches Studium der Reaktionen, die bei starkem Druck stattfinden können, folgen zu lassen. Diese Mittheilung enthält die Resultate, die ich durch Zusammendrücken verschiedener Metalle mit pulverförmigem Arsen bekommen habe³⁾.

Zinkarsenid.

Man unterwirft einem Drucke von 6500 Atmosphären ein Gemisch von Zinkfeilspänen und pulverförmigem Arsen in solchen Verhältnissen zusammengemischt, wie es die Formel Zn_3As_2 verlangt. Der durch Druck erhaltene Block wurde noch einmal durch Feilen gepulvert, dann das Pulver dem Drucke wieder unterworfen. Es wurde eine homogene, metallisch glänzende Masse erhalten, deren Bruch durch den Hammer unter dem Mikroskope eine blättrig krystallinische Struktur zeigte. Die Masse löst sich in verdünnter Schwefelsäure unter Entwicklung von Arsenwasserstoff und Zurücklassung eines kleinen schwarzen Rückstandes.

Zink und Arsen verbinden sich also mit einander einfach durch mechanische Energie. Dass die Wärmeentwicklung durch den Druck nicht gross genug ist, um eine direkte Rolle zu spielen, geht schon aus jedem Versuch hervor, denn selbst bei einem plötzlichen Druck beträgt die Temperaturerhöhung nicht einmal 10^0 .

Bleiarsenid.

Das Gemisch von Bleifeilspänen und Arsen wurde nach der Formel Pb_3As_2 hergestellt. Nach zwei Pressungen wurde ein homogener,

¹⁾ Bulletins de l'Académie de Belgique 2. Sér., t. XLV, No. 6.

²⁾ Diese Berichte XV, 595.

³⁾ Die Beschreibung der angewandten Mittel zur Erzeugung des nothwendigen Druckes befindet sich in meiner ersten Abhandlung über denselben Gegenstand. Bulletins de l'Académie de Belgique, loc. cit.

metallglänzender Block erhalten. Hammerschläge zerrissen denselben an den Rändern; der Bruch zeigt unter dem Mikroskope eine wohl ausgebildete blättrige Krystallisation. Der Block ist hart und spröde, giebt kurze Feilspäne, die die Feile nicht fetten.

Zinnarsenid.

Zinn und Arsen werden sehr leicht durch den Druck mit einander verbunden. Selbst wenn man verschiedene Gemische beider Körper anwendet, findet man nach der Zusammenpressung unter dem Mikroskope keinen von beiden mehr. Das nach der Formel Sn_3As_4 gebildete Arsenid ist eine weisse Masse von ganz metallischem Glanze, spröde von blättriger Struktur; es ist schwerer schmelzbar wie Zinn und verbreitet Arsendämpfe; durch Salzsäure wird es theilweise gelöst unter Bildung von Arsenwasserstoff. Der Rückstand, den man nach der Auflösung erhält, ist kein reines Arsen, sondern ein Zinnarsenid, denn es verflüchtigt sich nicht vollständig durch die Hitze.

Cadmiumarsenid.

Nach drei Pressungen war die Bindung von Arsen mit Cadmium eine vollständige. Man erhält eine spröde Masse von metallischem Glanze auf der Oberfläche, schwarz im Bruche, wenn ihre Zusammensetzung der Formel Cd_3As_2 entspricht; ist mehr Cadmium vorhanden, so wird der Bruch metallischer und ist alsdann blättrig; das Arsenid löst sich in Salzsäure langsam auf unter Entwicklung von AsH_3 .

Ich stellte mir Cadmiumarsenid durch Schmelzen dar, um diese Verbindung mit der durch Druck erhaltenen zu vergleichen. Schmilzt man in einem geschlossenen Tiegel ein Gemisch von Arsen und Cadmium, das der Formel Cd_3As_2 entspricht, so merkt man, dass ein Theil des Arsens sich nicht bindet; das Produkt ist brüchig, von metallischem Glanz und hat ungefähr folgende Zusammensetzung: Cd_6As (oder $\text{Cd}_{12}\text{As}_2$). Man sieht daraus, dass man in der Kälte durch Druck Cadmiumarsenide darstellen kann, die reicher an Arsen sind als diejenigen, die man durch Schmelzen bekommt. Dies hat wohl darin seinen Grund, dass bei der Temperatur, bei welcher sich die Verbindung durch Schmelzen bildet, die Dissociationsspannung der Arsenide eine so starke ist, dass sie die Bildung von Arseniden unmöglich macht. Wenn diese Thatsache sich für andere Verbindungen bestätigt, so könnte man dieselbe gewissermaassen benutzen, um die Bildung von Mineralien zu erklären, die der Einwirkung der Wärme nicht widerstehen.

Kupferarsenid.

Kupfer und Arsen verbinden sich nicht so leicht mit einander durch Druck wie die vorhergehenden Metalle. Nach der ersten Pressung eines Gemisches in dem Verhältniss von $\text{Cu}_3 : \text{As}_2$ erhält

man nur eine zerreibliche Masse, in der man alle Körner des Kupfers und des Arsens wiederfindet. Die Masse ist schwer zu feilen ohne zu zerbrechen. Jedoch bekommt man schon nach acht Pressungen eine homogene Masse von metallischem Glanze, spröde und feinkörnig. Ich habe ebenfalls Gemische von Kupfer und Arsen dem Drucke unterworfen, die mehr Kupfer enthielten wie das vorhergehende und den Formeln Cu_6As_2 , $\text{Cu}_{12}\text{As}_2$ entsprachen. Das Resultat war dasselbe, d. h. die Farbe des Kupfers war verschwunden und die Masse besass einen weissgrauen. metallischen Glanz.

Silberarsenid.

Silber verbindet sich ebenso schwer wie Kupfer mit dem Arsen und man bekommt für Gemische von verschiedenen Verhältnissen (Ag_3As , Ag_6As) eine sehr spröde, homogene Masse von metallischem Glanz und grau bläulicher Farbe.

Zum Schluss habe ich amorphes, in einem Kohlensäurestrom verflüchtigtes Arsen dem Druck unterworfen, um zu erforschen, ob nicht das Arsen ebenso wie der amorphe Schwefel in einen anderen Zustand übergehen würde. Eine einzige Pressung von 6500 Atmosphären verwandelt das schwarze, amorphe Arsenpulver in eine Masse von metallischem Glanz auf der Oberfläche, jedoch matt im Centrum.

Ich fand das spezifische Gewicht = 4.91. Da nun das amorphe Arsen ein spezifisches Gewicht = 4.71 und das Krystall ein spezifisches Gewicht = 5.71 haben, so kann man nach Berechnung annehmen, dass sich nur der vierte Theil des Pulvers in krystallinisches Arsen verwandelt hat.

Ich bin jetzt mit der Bildung von Sulfiden durch Druck beschäftigt und hoffe, bald über die gewonnenen Resultate berichten zu können.

65. W. Spring und C. Winssinger: Einwirkung von Chlor auf Sulfonverbindungen und organische Oxysulfide.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 10. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie in unserer ersten Mittheilung schon ausgesprochen¹⁾, beabsichtigen wir durch diese Untersuchungen nachzuforschen, ob es sich experimentell nachweisen lässt, wie weit eine Sulfongruppe ihren Einfluss in einem organischen Molekül ausbreitet. Bei den Aethylderivaten fanden wir, dass durch die Anwesenheit der Sulfongruppe

¹⁾ Diese Berichte XV, 445.