

das Salz in warmer Salzsäure suspendirt und andauernd Schwefelwasserstoff durch die Flüssigkeit geleitet.

Zur Bestimmung des Calciums wurde die Verbindung mit Wasser, zur Bestimmung des Chlors mit Natriumcarbonat zersetzt.

Beim Erhitzen des Oxychlorids hinterbleibt ein Gemenge von Kalk und Chlorcalcium.

Die Untersuchung der übrigen Doppelsalze ist noch nicht beendigt.

**197. W. Spring: Bildung von Sulfiden durch Druck;
Betrachtungen über die chemische Natur des rothen Phosphors
und des amorphen Kohlenstoffs.**

(Eingegangen am 21. April; vorgelesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem es mir gelungen war, Arsenide durch Druck zu bilden¹⁾, untersuchte ich die Einwirkung des Schwefels mit Hülfe des Druckes auf verschiedene Metalle und Metalloide in der Hoffnung, auf diesem Wege ebenfalls zu Verbindungen zu gelangen. Die Resultate, welche ich erhielt, entsprachen meiner Vermuthung: es wurden Sulfide gebildet, deren Darstellung ich in wenigen Worten beschreiben möchte. Jedoch muss ich vorher auf eine allgemeine Thatsache aufmerksam machen.

Man bemerkt beim Zusammendrücken eines Gemisches bestehend aus Metallfeilspänen und gepulvertem Schwefel beinahe keine Temperaturerhöhung, obschon eine Verbindung stattfindet. Die Ursache dieser eigenthümlichen Thatsache hat wohl darin ihren Grund, dass die Verbindung nach einer einzigen Pressung nie eine vollständige ist. Die Reaction findet nur da statt, wo die Elemente sich berühren, wodurch nur wenig Sulfid gebildet wird, dagegen viel Metall und Schwefel ungebunden zurückbleibt. Man gelangt zur vollständigen Reaction nur nach öfters wiederholtem Pulverisiren und Zusammendrücken. Man muss auch in Betracht ziehen, dass der Cylinder, in welchem das Zusammenpressen stattfindet, aus Metall besteht, also ein guter Wärmeleiter ist und deshalb auch eine starke Abkühlung hervorrufen muss.

Bei den folgenden Zusammenpressungen wurde ein Druck von 6500 Atmosphären benutzt.

Schwefel und Magnesium.

Fein zerschnittenes Magnesium wurde mit einer dem Atomgewicht entsprechenden Quantität gepulvertem Schwefel zusammen comprimirt.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 324.

Nachdem der Block sechsmal durch Feilen pulverisirt und gepresst wurde, gelangte man zu einer vollständig homogen aussehenden Masse, die neben grauer Farbe ein auf der Oberfläche schwaches metallisches Aussehen besass. Wird die Masse mit Wasser bei 50 bis 60° behandelt, so entweicht sofort Schwefelwasserstoff und das Wasser gewinnt einen goldgelben Anschein. Ein Tropfen Salzsäure bringt in der Flüssigkeit sofort einen starken Schwefelniederschlag hervor, nebenbei entweicht sehr viel Schwefelwasserstoff.

Es ist also nachgewiesen, dass unter dem Einflusse des Druckes Schwefel und Magnesium mit einander reagieren, indem sich ein Sulfid, und vielleicht ein Polysulfid, bildet. Der gelbe, in Wasser lösliche Körper ist allerdings ein Polysulfid; jedoch entsteht derselbe auch sehr leicht durch Einwirkung von Schwefel auf eine Lösung von Monosulfür und könnte desshalb sich erst bei dem Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser gebildet haben, auch war noch etwas freier Schwefel und Magnesium in der Masse vorhanden.

Schwefel und Zink.

Ein der Formel ZnS entsprechendes, aus Schwefel und Zink bestehendes Gemisch gab nach dreimaliger Compression einen metallischen, der natürlichen Blende täuschend ähnlich sehenden Block. Der Bruch ist matt und zeigt unter dem Mikroskop eine krystallinisch erscheinende, blätterige Struktur. Die Masse löst sich langsam unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff in verdünnter Schwefelsäure auf.

Es scheint mir, dass die Bildung von Schwefelzink die Rolle, die der Druck bei dem chemischen Vorgang spielt, deutlich hervorhebt; denn man weiss ja, dass bei gewöhnlichem Druck selbst bei Rothgluth Schwefel und Zink sich fast gar nicht mit einander verbinden. Man kann also schwerlich annehmen, dass das Schwefelzink mittelst einer durch den Druck hervorgebrachten Temperaturerhöhung entstanden ist.

Durch Comprimiren von Zink mit einem Ueberschuss an Schwefel versuchte ich ein Zinkpolysulfid darzustellen. Die gepulverte Reaktionsmasse gab nach dem Behandeln mit Schwefelkohlenstoff, um den überschüssigen Schwefel zu entfernen, ein graues, aus freiem Zink bestehendes Pulver neben einem weisslichen. Das Gemisch dieser zwei Pulver löst sich in verdünnter Schwefelsäure auf, indem sich Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und ein starker Schwefelrückstand bilden. Man hat also sehr wahrscheinlich mit einem Polysulfid zu thun gelabt, dessen Formelbestimmung durch die Gegenwart von freiem Zink unmöglich gemacht wird, auch weiss man nicht, ob dem Produkt nicht etwas Monosulfür beigemischt ist.

Schwefel und Eisen.

Man erhält nach vier Zusammenpressungen einen Block, der so hart ist, dass die Feile auf ihn fast keine Wirkung hat; unter dem Mikroskop scheint er homogen. Verdünnte Schwefelsäure löst ihn, indem sich ein regelmässiger Strom Schwefelwasserstoffgas entwickelt.

Erhitzt man die Substanz in einer an einem Ende zugeschmolzenen Röhre, so beobachtet man keine Feuererscheinung, der Körper fängt langsam an zu schmelzen. Dies Verhalten in der Wärme zeigt deutlich, dass die Reaktion schon beim Comprimiren statt gefunden hat. Es ist ja allgemein bekannt, dass das freie Eisen in der Wärme sehr leicht in Schwefel verbrennt.

Wird Eisen mit überschüssigem Schwefel comprimirt, so bekommt man eine schwarze, aus Eisen und Schwefel bestehende Masse, die aber in kalter, verdünnter Schwefelsäure unlöslich ist und mit Schwefelkies keine Aehnlichkeit zeigt, wahrscheinlich ein einer anderen Formel entsprechendes Polysulfid.

Schwefel und Cadmium.

Dieses Sulfid ist leicht zu erhalten. Nach drei Pressungen bekommt man eine homogene, matte, gelblich graue Masse. Das Pulver ist gelb, aber nicht von so reiner Farbe wie das durch Fällung gebildete Sulfid. Concentrirte Salzsäure löst die Masse langsam unter Schwefelwasserstoffentwicklung auf.

Schwefel und Aluminium.

Unvollständiges Resultat. Nach fünfmal wiederholtem Pressen und Pulverisiren gelangt man zu einer grauweissen, metallischen Masse, die an feuchter Luft einen Geruch von Wasserstoffpolysulfid verbreitet. Mit Wasser behandelt giebt die Substanz nur eine sehr schwache Schwefelwasserstoffentwicklung, dagegen entweicht mit Salzsäure sehr viel von dem genannten Gas, auch ist ein Geruch von Wasserstoffpolysulfid zu bemerken. Durch Zusammenpressen von Aluminium und Schwefel entsteht wahrscheinlich also auch ein Polysulfid.

Schwefel und Wismuth.

Die Reaktion geht leicht von Statten. Zwei Pressungen genügen, um eine schwarze, vollständig homogene Masse zu bilden. Dieselbe bekommt durch den Polirstahl einen schönen, metallischen Glanz.

Schwefel und Blei.

Die Verbindung findet noch leichter statt wie die vorhergehende. Die Masse hat ein metallisches, graphitartiges Aussehen. Unter dem Mikroskop zeigt sich der Bruch blätterig. Erhitzt man die Masse im

geschlossenen Rohr, so entweichen nur Spuren Schwefel; dies beweist die Vollendung der Reaction.

Schwefel und Silber.

Die Substanzen reagiren langsam mit einander; es bedarf sechs bis acht Pressungen, um eine unter dem Mikroskop homogen aussehende Masse zu bekommen. Das Produkt ist schwarz in der Tiefe, graumetallisch an der Oberfläche, der Bruch ist blättrig.

Schwefel und Kupfer.

Die Körper reagiren sehr leicht: nach drei Pressungen ist die Reaction fertig. Der erhaltene Block ist schwarz und hart. Beim Erwärmen giebt er weder Wärme noch Licht ab, ein Beweis dafür, dass die Verbindung bei der Pressung stattgefunden hat.

Schwefel und Zinn.

Nach drei Pressungen bekommt man einen Block, dessen Feilspäne eine graugelbliche Farbe besitzen. Derselbe löst sich in einer Schwefelnatriumlösung langsam auf, in der Wärme aber sehr rasch. Es bildet sich also SnS_2 , obschon das Gemisch nach der Formel SnS zusammengesetzt war. Auch bleibt nach dem Behandeln mit Schwefelnatrium fein gepulvertes Zinn zurück.

Schwefel und Antimon.

Zwei Pressungen gaben einen grauschwarzen Block, dessen Farbe und Glanz an das Grauspiessglauzerz erinnern. Die gepulverte Masse löst sich leicht unter Schwefelwasserstoffentwicklung in heisser Salzsäure auf.

Schwefel und rother Phosphor.

Schwefel und Kohlenstoff.

Erfolgsloses Resultat. Es bilden sich allerdings harte Blöcke, welche aussehen, als ob die Elemente sich mit einander verbunden hätten, aber selbst nach einer grossen Anzahl von Pressungen hat sich keine Spur von Schwefelphosphor oder Schwefelkohlenstoff gebildet.

Diese negativen Resultate scheinen mir ein specielles Interesse darzubieten.

Der rothe Phosphor hat bekanntlich ein grösseres specifisches Gewicht als der gelbe Phosphor; da meine früheren Untersuchungen gezeigt haben, dass, wenn ein Körper, der in verschiedenen allotropischen Modificationen vorkommt, genügend comprimirt wird, er in die Modification übergeht, die das grösste specifische Gewicht besitzt, so ist es unmöglich, dass sich der rothe Phosphor durch den Druck in den gelben umwandelt. Es ist andererseits Thatsache, dass sich Schwefel

und rother Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur zusammenmischen lassen, ohne dass eine Verbindung eintritt; damit die Reaction stattfindet, muss man die Temperatur bis 260° erhöhen; Uebergangstemperatur des rothen in gelben Phosphor. Da nun auch durch Einwirkung des Druckes der rothe Phosphor sich nicht mit dem Schwefel verbindet, so fühlt man sich zu dem Schluss gezwungen, auf welchen allerdings schon oft hingedeutet wurde, dass die Polymerisation bei dem Phosphor eine Hemmung seiner chemischen Kräfte hervorruft. Mit einem Worte, die Leichtigkeit, mit welcher gewisse Körper in Verbindung eintreten können, hängt von einem gewissen allotropischen Zustande ab, der wohl in der Beweglichkeit der Atome seine Erklärung findet. Je mehr ein Körper im festen Zustande sich verdichtet, je mehr werden seine chemischen Functionen beeinträchtigt: es wäre also die Chemie des rothen Phosphors, welche einfacher ist, als die des gewöhnlichen, als eine Chemie eines gehemmten Körpers zu betrachten. Um meinen Gedanken leichter verständlich zu machen, führe ich folgendes Exempel an: Die chemisch wirkende Eigenschaft des freien Chlors und des Kaliums verschwinden fast vollständig, wenn diese Körper in Verbindung eingetreten sind, denn die Zahl der Verbindungen des Chlorkaliums, wo dasselbe als solches vorhanden ist, sind sehr gering: die chemische Kraft ist also durch Verbindung der Substanzen erloschen. Ebenso bei dem Phosphor, wenn derselbe sich mit sich selbst verbindet: das heisst, wenn er sich polymerisirt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass der in zusammengesetzten Körpern vorkommende Phosphor sich in einer nur im freien Zustande ganz unbekanntem Modification vorfindet.

Diese Schlüsse sind auch vollständiger noch aus der Natur des Kohlenstoffs zu ziehen. Man kann die verschiedenen allotropischen Modificationen des Kohlenstoffs als Polymerisationen des Kohlenstoffs, so wie er in den Verbindungen vorkommt, betrachten: man findet einen Beweis dafür in der specifischen Wärme der verschiedenen allotropischen Modificationen. Nur derselbe Kohlenstoff, der bei gewöhnlicher Temperatur fast keine chemische Verwandtschaft besitzt, verbindet sich sehr leicht mit dem Sauerstoff bei einer Temperatur, wo die specifische Wärme anfängt, dem Gesetze von Dulong und Petit unterworfen zu sein: was Rose schon seit mehreren Jahren bewiesen hat. Wäre diese Thatsache, dass, um die chemische Kraft des Kohlenstoffs hervorzurufen, Wärme nothwendig ist, nicht ein Beweis dafür, dass der Kohlenstoff erst in eine andere allotropische Modification übergeht?

Will man noch weiter gehen, so kann man sich die Frage aufstellen, ob der Kohlenstoff, so wie er in den organisirten Körpern vorkommt, sich nicht in einem uns unbekanntem allotropischen Zustande befindet. Dieser Zustand wäre dadurch charakterisirt, andere Eigen-

schaften zu besitzen und neue Arten von Verbindungen einzugehen, die im Lebensprozess einen Ausdruck finden.

Es muss also, in anderen Worten gesagt, ein Kohlenstoffderivat, bevor es die Funktionen eines organisirten Körpers annehmen kann, eine Umwandlung seiner Atome erfahren, ebenso wie der amorphe Kohlenstoff, um in die Zusammensetzung der organischen Körper einzutreten. Dieser Gedankenfolge nach wäre die organische Chemie der erste Schwächungszustand der biologischen Chemie, wie der gewöhnliche Kohlenstoff nur der kraftlose Ueberrest der organischen Chemie ist.

Diese Anschauungsweise, welche eine direkte Schlussfolgerung der oben erwähnten Experimente ist, hat doch nur eine speculative Bedeutung: auch will ich nicht unterlassen, zu erwähnen, dass mein Freund und College Prof. Delboeuf, als er mir eines Tages seine Theorie über die »Fixation de la farce« auseinandersetzte, dieselbe Anschauungsweise über den Zusammenhang der lebenden und der todtten Natur, zu welcher ich heute durch meine Versuche zurückgekommen bin, ausgesprochen hat.

198. Edward Divers und M. Shimose: Ueber ein neues Telluroxyd.

[Mittheilung aus dem Laboratorium des Kaiserl. Japanesischen Polytechnikums.]
(Verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als wir die Verbindung von Schwefelsäureanhydrid und Tellur im Vacuum erhitzten, bis sie sich zersetzte, erhielten wir Schwefelsäureanhydrid und ein neues Telluroxyd. Dieses Oxyd ist fest und erleidet bei genügender Erhitzung Zersetzung in Tellurdioxyd und Tellur, wobei sich das letztere vor dem ersteren verflüchtigt. Die Zersetzung des Sulfoxydes beginnt nach unseren Beobachtungen, die von denen R. Weber's abweichen, bei ungefähr 180° C., ist aber sogar bei etwa 230° noch nicht vollendet. Letztere Temperatur wagten wir nicht zu überschreiten, um nicht das neue Oxyd selbst zu zerstören.

Der Versuch wurde in einer an einem Ende zugeschmolzenen, am anderen Ende ausgezogenen Verbrennungsröhre angestellt, die sich in einem Paraffinbade befand und mit einer Sprengel-Pumpe verbunden war. In der Retorte war das Sulfoxyd selbst dargestellt und gereinigt worden, ohne mit der Luft in Berührung zu sein.

Das feste Sulfoxyd erweicht durch die Hitze zu einer zähen Masse, ehe die Zersetzung eintritt, und während derselben schwillt es