

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	
C ₅	60	12.66	11.99	—	—	pCt.
H ₁₄	14	2.96	3.22	—	—	»
N	14	2.96	—	—	—	»
O ₃	48	10.13	—	—	—	»
Au	196.2	41.41	—	41.29	40.83	»
Cl ₄	141.6	29.88	—	29.88	29.63	»
	<u>473.8</u>	<u>100.00</u>				

Der Gehalt an Krystallwasser berechnet sich zu 3.80 pCt., der gefundene Gewichtsverlust war etwas größer (4.70 pCt.).

4. Platinsalz (C₇H₁₅NO₂, HCl)₂ PtCl₄? Die Analysen I, II und III beziehen sich auf das aus Fibrin gewonnene Salz, die Analyse IV auf die Base aus Muskelfleisch.

	Berechnet		Gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	
C ₁₄	168	24.02	23.77	—	—	—	pCt.
H ₃₂	32	4.57	4.45	—	—	—	»
N ₂	28	4.00	—	—	—	—	»
O ₄	64	9.15	—	—	—	—	»
Pt	195	27.88	—	27.96	28.31	29.06	»
Cl ₆	212.4	30.38	—	—	30.84	30.99	»
	<u>699.4</u>	<u>100.00</u>					

Berlin, Chem. Laborat. des patholog. Instituts.

Münster i/W., Chem. Laborat. der Akademie.

297. C. Z. Cross und A. F. Higgin: Ueber die Zersetzung des Wassers durch die Metalloide.

(Eingegangen am 11. Mai.)

Schwefel.

Dass Schwefel beim Kochen mit Wasser letzteren zersetzt, ist von Girard¹⁾ und Geitner²⁾ behauptet worden, dagegen schliesst Gélis³⁾ aus seiner experimentalen Untersuchung der betreffenden Frage, dass dieses Element beim Kochen mit Wasser ohne Einwirkung

¹⁾ Compt. rend. 1863.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 1864.

³⁾ Compt. rend. 1863.

auf dasselbe bleibt. Ebenso äussert sich auch Cossa.¹⁾ In einer früheren Mittheilung²⁾ haben wir Versuche beschrieben, deren Resultate eine Einwirkung beider Körper auf einander wahrscheinlich machten. Vor einiger Zeit hat nun Boehm³⁾ die Bildung des Schwefelwasserstoffs beim Wachsthum verschiedener Pflanzen und Pflanzentheile beobachtet, die in Berührung mit Schwefel und schwefelhaltigen Substanzen waren, z. B. Kautschuk und darauf eine weitere Untersuchung des Phänomens ausgeführt, woraus er ebenfalls den Schluss gezogen hat, dass Schwefel bei der Siedetemperatur des Wassers dieses wirklich zerlegt. Trotzdem scheint diese wichtige Eigenschaft des Schwefels noch nicht zur allgemeinen Kenntniss gelangt zu sein, und wir erlauben uns daher, die Ergebnisse einer nochmaligen Untersuchung derselben kurz darzulegen; soweit dieselbe indessen eine Wiederholung unserer früheren Arbeit ist, wollen wir deren Einzelheiten übergehen und uns auf die aus denselben gezogenen Schlussfolgerungen beschränken.

a) Schwefelblumen werden mit Wasser in einem Kolben gekocht, der mit einem Kühler in Verbindung steht. Man beobachtet, dass Schwefel fortwährend destillirt und dabei eine milchige Trübung des Destillats verursacht. Zu gleicher Zeit entstehen Spuren von Schwefelwasserstoff.

b) Diese Erscheinungen sind nicht etwa zufälligen Umständen zuzuschreiben, das beweisen folgende Versuche: 1. die basischen Bestandtheile des Glases, die beim Kochen mit Wasser langsam in Lösung gehen und dabei auf den Schwefel einwirken könnten, sind nicht die Ursache der Erscheinung, denn diese wird durch Anwesenheit von Schwefelsäure nicht beeinflusst; 2. eben so wenig rührt dieselbe von einer Verunreinigung des Schwefels her; Schwefel wurde auf verschiedene Weise gereinigt, durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff, durch Behandlung des Schwefels mit einer starken Jodlösung oder auch mit starker Manganatlösung und nachherige Reinigung von Jod- resp. Manganoxyd; die Einwirkung des so gereinigten Schwefels war in jedem Falle dieselbe; 3) Wasser wird durch Schwefel jeder Art in ähnlicher Weise zersetzt, und kocht man fortwährend einen bestimmten Theil Schwefel mit Wasser, indem man von Zeit zu Zeit frisches Wasser zugiesst, so läuft die Zersetzung des letzteren ununterbrochen fort.

c) Sammelt man das destillirende Wasser mittelst eines gewöhnlichen Liebig'schen Kühlers, so erhält man ein Destillat, wie es unter a) beschrieben worden ist. Leitet man dagegen die Wasser-

¹⁾ Diese Berichte I.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 35, 249.

³⁾ Sitzungsber. d. Wien. Akad. 85, 554.

dämpfe durch ein kurzes gebogenes Rohr, das ebenfalls mittelst eines Wasserstromes etwas abgekühlt wird, so werden sie zu einer klaren Flüssigkeit verdichtet. Diese besitzt folgende Eigenschaften: In Berührung mit der Luft wird sie, durch Schwefelausscheidung, bald trübe; mit Bleiacetat giebt sie einen weissen, in Essigsäure löslichen Niederschlag; mit Quecksilberoxydulnitrat einen gelben, bald schwarz werdenden Niederschlag; Kaliumpermanganatlösung wird durch die Flüssigkeit zuerst entfärbt, giebt man diese sodann in kleinem Ueberschusse zu, so wird das Manganat unter Bildung von Manganoxyd weiter reducirt; Indigolösung erleidet keine Veränderung. Das Destillat ist also eine Lösung der niederen Thiosäuren, deren Entstehung sich dadurch erklären lässt, dass Wasser zuerst nach der einfachen Gleichung: $2\text{H}_2\text{O} + 3\text{S} = 2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$ zersetzt wird, dann aber zwischen den Produkten und dem Schwefel, zunächst unter Mitwirkung der wechselnden Kraftbedingungen (Wärme) eine Reihe secundärer Zersetzungen stattfindet.

d) Schwefelblumen erleiden beim Kochen mit Wasser Veränderungen: sie verlieren ihre gelbe Farbe, sind nachher in Schwefelkohlenstoff ohne Rückstand löslich und ballen sich zu Kugeln zusammen, die ein krystallinisches Aussehen besitzen. Der Schwefel scheidet sich in der Vorlage zuerst im amorphen Zustande aus, wo er aber den heissen Dämpfen ausgesetzt ist, nimmt er allmählich die krystallinische Form an. Dagegen ist der amorphe Schwefel, der die milchige Trübung des Destillats (a) verursacht, in Schwefelkohlenstoff unlöslich, und schon aus diesem Grunde allein als ein Reaktionsprodukt anzusehen.

e) Die untere Grenze des Temperaturintervalls, worin diese Zersetzung des Wassers durch Schwefel stattfindet, ist bei 95° zu setzen. Dieser Punkt ergibt sich aus folgenden Versuchen:

1) Schwefel wird mit wasserhaltigem Alkohol gekocht. Schwefel findet sich im Destillat erst, wenn der Siedepunkt der Flüssigkeit durch Wasserzusatz auf $94\text{--}95^\circ$ gebracht wird. 2) Schwefel und destillirtes Wasser werden zusammen in einem Kolben langsam erhitzt. Die gebildeten Produkte werden durch einen Kohlensäurestrom übergetrieben; solche sind erst im Destillat zu beobachten, wenn die Temperatur im Kolben auf 95° gestiegen ist.

Schliesslich ist zu bemerken, dass Schwefel ohne Schwefelverbindungen, wenn auch nur spurenweise, im Destillat niemals vorkommt.

Das Phänomen scheint demnach ein rein chemisches zu sein.

Wir glauben hierdurch eine genügende experimentale Bestätigung des Hauptsatzes geliefert zu haben, dass Wasser bei seiner Siedetemperatur durch Schwefel zerlegt wird. — Dass Gélis denselben

verneint hat, ist einfach dadurch zu erklären, dass er 1) die scheinbare Destillation des Schwefels gänzlich übersehen hat 2), das Auftreten von Schwefelwasserstoff als einziges Kennzeichen der fraglichen Zersetzung betrachtet zu haben scheint, 3) seine Versuche zum Theile in geschlossenen Röhren ausgeführt hat, wobei er die möglichen Umsetzungen mit Rückbildung von Schwefel nicht in Betracht ziehen konnte.

Eine weitere Bestätigung erhält der Satz durch die vielen bekannten Wechselwirkungen zwischen Wasser und Schwefelverbindungen, z. B. den Schwefelmetallen, Schwefelkohlenstoff, insbesondere durch die sogleich zu beschreibende Zersetzung des Schwefelarsens durch Wasser.

Arsen und Schwefelarsen.

Bei Erörterung dieser Reaktion ist die Beobachtung, dass Wasser durch Arsen beim Kochen mit demselben, unter Bildung von Arsenwasserstoff und Arsenige Säure, zerlegt wird, von Interesse.

Es ist schon längst bekannt, dass Schwefelarsen (As_2S_3) beim Kochen mit Wasser von diesem aufgelöst wird, d. h. der gewöhnlichen Annahme zufolge findet zwischen dem Sulfid und dem Wasser doppelte Zersetzung statt, das Arsen geht als arsenige Säure in Lösung, während der Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff ausgetrieben wird. Dass diese Zersetzung eine weniger einfache sein mag, in anderen Worten durch die oben dargestellten Verhältnisse des Schwefels zum Wasser complicirt wird, geht aus folgenden Beobachtungen hervor. Kocht man As_2S_3 und As_2O_3 mit Wasser zusammen, so werden beide aufgelöst. Die Auflösung scheint anfänglich schnell vor sich zu gehen: zur vollständigen Auflösung aber einer Mischung dieser Verbindungen im Verhältniss ihrer Molekulargewichte bedarf es längeren Kochens. Als Beispiel dient folgender Versuch: 2.5 g As_2S_3 und 2 g As_2O_3 werden mit 300 ccm Wasser, bei constant gehaltenem Volum erst nach 32 Stunden gelöst. Die Lösung wurde alsdann eingedampft und im concentrirten Zustande stehen gelassen: nach einigen Stunden erhielten wir krystallinische Kuchen von schwach gelber Farbe, die aus einer neuen Arsensulfooxyverbindung bestanden. Eine nach dem Trocknen gewogene Menge derselben wurde mit starker Ammoniaklösung behandelt und die entstehende Lösung zur Trockniss eingedampft: der weisse krystallinische Rückstand war als reine arsenige Säure leicht zu erkennen, in seiner Zusammensetzung, d. h. dem Verlust an Schwefel entsprechend, wog er nur 85 pCt. des Gewichtes der ursprünglich angewandten Substanz. Wir sind noch mit der Untersuchung dieser Verbindung und ihrer Bildungsweise beschäftigt und werden bei einer späteren Gelegenheit besonders darüber berichten. Sie bedurfte hier der Erwähnung nur insoweit sie darauf hinweist,

dass Wasser durch Schwefel unter gleichzeitiger Bildung von Schwefel-sauerstoffverbindungen und Schwefelwasserstoff, zersetzt wird.

Die beschriebenen Versuche wurden zum Theil unter Mitwirkung des Herrn H. J. Norton ausgeführt, dem wir für die geleistete Hülfe unsern besten Dank aussprechen.

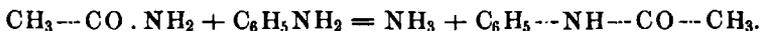
238. Werner Kelbe: Ueber die Einwirkung der Säureamide auf die aromatischen Aminbasen.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 5. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Entstehung des Phenylharnstoffs durch Erhitzen von Harnstoff mit Anilin führte mich unlängst zu dem Gedanken, ob es vielleicht eine allgemeine Reaktion der Säureamide sei, beim Erhitzen mit aromatischen Basen Säureanilide zu bilden. Ich trat der Sache näher, indem ich zunächst untersuchte, wie sich Acetamid mit Anilin zusammen erhitzt verhält, und fand, dass sich beide unter Ammoniakentwicklung zu Acetanilid verbanden.

Einige andere Säureamide und aromatische Basen, die mir grade zur Hand waren untersuchte ich nun ebenfalls in der gleichen Richtung, und fand weiterhin, dass es in der That ein allgemeines Verhalten der Säureamide zu sein scheint, mit den aromatischen Basen erhitzt mehr oder weniger leicht Säureanilide zu bilden, nach der Gleichung:



Die Darstellung der Anilide wurde ausgeführt, indem die Säureamide mit den berechneten Mengen der Aminbasen am Rückflusskühler erhitzt wurden, bis die Ammoniakentwicklung vorüber war. Dies war in der Regel schon nach einigen Stunden der Fall. Die Ausbeute an Anilid war nahezu die theoretische. Beobachtet wurde dabei, dass im Allgemeinen die Reaktion um so langsamer verläuft, je grösser das Molekül des angewandten Säureamids ist.

Die Einwirkung des Acetamids auf *p*-Brom- und *p*-Nitroanilin schien mir noch energischer zu verlaufen als die Acetylierung des reinen Anilins.

Bei der Reinigung der Anilide hat es sich als ganz praktisch erwiesen, die zerriebenen Rohprodukte zunächst mit Aether zu waschen, soweit die Anilide selbst nicht zu sehr in Aether löslich sind, man erhält dann dieselben sofort fast farblos. Ueberall lässt sich indessen der Aether nicht anwenden, da mit steigender Molekulargrösse des