

Damit ist aber auch der Zusammenhang des ersteren mit dem Diacetyl erwiesen und der letzte Zweifel an seiner Constitution beseitigt.

Ich bin damit beschäftigt, die Einwirkung der Halogene auf Diacetyl genauer zu untersuchen, und hoffe demnächst an anderer Stelle darüber berichten zu können. Selbstverständlich werde ich das Gebiet der Herren Levy und Witte nicht dabei betreten.

University of Pennsylvania, den 23. December 1889.

4. Emanuel Glatzel: Darstellung von krystallisirtem Eisendisulfid (Schwefelkies) aus wasserfreiem Eisenchlorid und Phosphorpentasulfid.

(Eingegangen am 6. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Eisendisulfid, FeS_2 , welches als Pyrit und als Markasit eines der am häufigsten vorkommenden Mineralien ist, und dessen Entstehung auf natürlichem Wege durch Einwirkung organischer Substanzen auf Wasser, welches Eisen nebst schwefelsauren Salzen gelöst enthält, man schon mehrfach beobachtet hat, ist bis jetzt auf künstlichem Wege wie folgt erhalten worden:

Berzelius¹⁾ gewann es durch Erhitzen eines innigen Gemenges von zwei Theilen auf trockenem Wege bereiteten Eisenmonosulfid mit einem Theile Schwefel in einer Retorte als ein voluminöses, dunkles, gelbliches, nicht magnetisches, durch Schwefelsäure und Salzsäure unangreifbares metallisches Pulver. Ebenso erhielt es Berzelius durch Erwärmen von Eisenoxyd oder dessen Hydrat in einem Schwefelwasserstoffstrome bei einer Temperatur, die zwischen 100^0 und der Glühhitze lag. Nahm er bei diesem Versuche natürlich vorkommende Krystalle von Eisenoxydoxydul, Eisenoxyd, Eisenoxydhydrat oder kohlensaurem Eisenoxydul, so wurden diese ohne Formveränderung und unter Beibehaltung der Blätterdurchgänge und des natürlichen Glanzes in das Eisendisulfid übergeführt. Rammelsberg²⁾ erhielt bei Anwendung dieser Methode ein sauerstoffhaltiges Product. Wöhler³⁾ gewann das Eisendisulfid in Form kleiner, messinggelber Octaëder und Würfel, als er ein Gemisch von Eisenoxyd, Schwefel und Salmiak

¹⁾ Lehrbuch der Chemie, 5. umgearbeitete Original-Auflage, 2. B., S. 723 ff.

²⁾ Pogg. Annal. 121, 346.

³⁾ Pogg. Annal. 37, 238.

sehr langsam erhitze und dafür sorgte, dass die Wärme nur eben bis zur Verdampfung des Salmiaks gesteigert wurde. Sénarmont¹⁾ stellte es als schwarzes Pulver oder in metallisch glänzenden Krusten von gelber Farbe dar, indem er in verschlossenen Gefässen Mehrfachschwefelkalium mit Eisenchlorür auf 180° oder Mehrfachschwefelkalium mit Eisenvitriol auf 165° erwärmte. Durocher²⁾ erhielt es, indem er Schwefelwasserstoffgas auf trockenes Eisenchlorid bei Temperaturen einwirken liess, die zwischen 100° und der Glühhitze lagen. Schlagdenhauffen³⁾ gewann es in krystallinischer Form durch Erhitzen von Eisenoxyd im Schwefelkohlenstoffdampfe und endlich Geitner⁴⁾ durch Erwärmen von wässriger schwefliger Säure mit Eisen, Eisenoxyd oder Basaltpulver in geschlossenen Glasröhren auf 200°. Das nach der letzteren Methode dargestellte Product bildete bei Verwendung von Eisen messinggelbe Krusten oder bei Benutzung von Eisenoxyd oder Basaltpulver deutliche, mikroskopische Krystalle.

Mir ist es gelungen, das Eisendisulfid in Form von Schwefelkies aus wasserfreiem Eisenchlorid und Phosphorpentasulfid schnell und leicht in mikroskopisch kleinen, vollkommen scharf ausgebildeten, blitzenden, messingfarbigen Kryställchen zu erhalten.

Bei der Darstellung verfare ich wie folgt: Ich zerreibe mir 50 g wasserfreies Eisenchlorid in einer Porzellanreibschale möglichst fein und vermenge dasselbe mit 25 g fein gepulvertem Phosphorpentasulfid. Das innige Gemenge beider Substanzen bringe ich in eine tubulirte Retorte von ca. 100—150 ccm Inhalt, setze dieselbe in einen eisernen Topf, dessen Grösse so gewählt ist, dass die Retorte vom Boden sowie von den Wänden des Topfes ca. 4 cm absteht, schütte den leeren Raum mit Sand aus und erhitze nun den Topf mit Hilfe eines Bunsen'schen Dreibrenners. Nach Erwärmung des Sandes leitet sich die Reaction schnell ein und es beginnt in reichlicher Menge Thiophosphorylchlorid, PSCl_3 , zu destilliren, welches in einer am Retortenhalse befestigten Vorlage aufgefangen wird. Sobald die Entwicklung des Thiophosphorylchlorids schwächer zu werden beginnt, was nach ca. 2 Stunden geschieht, nehme ich die Retorte aus dem Topfe heraus und erhitze sie nunmehr auf einem Drahtnetz so lange mit Hilfe eines Dreibrenners weiter, bis die Destillation des Thiophosphorylchlorids aufgehört hat. Dies ist nach ca. 1 Stunde der Fall. Darauf lasse ich die Retorte erkalten. An den Wänden derselben befindet sich etwas Phosphorpentasulfid in Form gelber, durchsichtiger Massen, am Boden aber liegt eine grauweisse Substanz, welche mit

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [3] 30, 129; Jahres-Ber. 1850, 266.

²⁾ Compt. rend. 32, 823; Jahres-Ber. 1851, 17.

³⁾ Journ. für Pharm. [3], 34, 175; Jahres-Ber. 1858, 87.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 129, 350; Jahres-Ber. 1864, 141.

einer schwarzen Kruste überzogen ist. Diese Kruste ist um so dicker, je eher das Erhitzen unterbrochen wurde. Die grauweiße Substanz besteht aus einem innigen Gemenge von Eisenchlorür und Schwefelkieskryställchen, die schwarze Kruste aus unzersettem Eisenchlorid und Phosphorpentasulfid. An der Berührungsfläche der Kruste und der grauweißen Masse sind besonders reichlich Schwefelkieskryställchen ausgeschieden.

Ich zerschlage nun die Retorte, trenne die schwarze Rinde möglichst vollständig von der grauweißen Masse, was sehr leicht geschehen kann, und behandle die grauweiße Masse mit Wasser. Hierin löst sich das Eisenchlorür leicht auf und es bleiben die Schwefelkieskryställchen mit Verunreinigungen gemengt zurück. Um letztere zu entfernen, giesse ich den Inhalt der Schale auf ein Sieb und spüle die Schwefelkieskryställchen mit viel Wasser durch die Maschen desselben. Darauf trenne ich die Kryställchen von noch vorhandenen fremden Beimengungen durch wiederholtes Schlämmen. Hierdurch wird auch das Eisenchlorür entfernt. Schliesslich lasse ich das die Kryställchen benetzende Wasser freiwillig verdunsten.

Die Bildung des Thiophosphorylchlorids, des Eisenchlorürs und des Schwefelkieses beweisen, dass die Einwirkung des Phosphorpentasulfids auf das Eisenchlorid nach folgender Gleichung verläuft:



Nach dieser Gleichung sind auch die oben angeführten, zur Herstellung des Schwefelkieses erforderlichen Mengen von Eisenchlorid und Phosphorpentasulfid bestimmt worden; nur nahm ich statt der nach der Gleichung berechneten 22.82 g 25 g Phosphorpentasulfid, also etwas mehr, als erforderlich war. Dieser Ueberschuss setzte sich auch, wie schon erwähnt, als gelbe durchsichtige Masse an den Wänden der Retorte an.

Die Ausbeute an Schwefelkies ist eine gute; durch das Sieben und durch den Schlammprozess gehen aber leider beträchtliche Quantitäten verloren.

Der erhaltene Schwefelkies besteht aus mikroskopisch kleinen, losen Kryställchen. Er besitzt, wie schon oben gesagt wurde, einen hohen Glanz und die bekannte messinggelbe Farbe des natürlich vorkommenden Schwefelkieses. Die Kryställchen erweisen sich, unter dem Mikroskop betrachtet, als äusserst scharf und ringsum ausgebildet und zeigen auf den Flächen nicht selten Streifung oder auch Aetzfiguren. Sie bilden Pentagondodekaëder oder Würfel oder Combinationsformen des Pentagondodekaëders mit dem Würfel, wobei entweder das Pentagondodekaëder oder der Würfel vorherrscht, oder Combinationsformen des Pentagondodekaëders mit dem Octaëder, wobei wiederum entweder die erste oder die zweite Form vorwaltet. Auch

wurde der Würfel in Combination mit dem Dyakisdodekaëder beobachtet. Sicher ist damit die Zahl der Combinationsformen nicht erschöpft.

Eine Analyse der möglichst von fremden Beimengungen befreiten Krystalle ergab, dass dieselben 46.27 pCt. resp. 46.34 pCt. Eisen und 53.54 pCt. resp. 53.31 pCt. Schwefel enthielten. Die Formel FeS_2 verlangt 46.64 pCt. Eisen und 53.36 pCt. Schwefel.

Breslau, im December 1889.

Laboratorium der Könighchen Oberrealschule.

5. Erich Harnack: Ueber den Schwefelgehalt des aschefreien Albumins.

(Eingegangen am 9. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner im 16. Hefte der Berichte von 1889 enthaltenen Mittheilung habe ich die Darstellung und die Eigenschaften des »aschefreien« Albumins beschrieben: auf eine allseitige analytische Untersuchung desselben habe ich vorläufig verzichtet, da ich schon früher Analysen des reinen Kupferalbuminates ausgeführt habe ¹⁾. Dieselben waren jedoch nach einer Richtung hin noch unzulänglich, nämlich in Hinsicht der Schwefelbestimmungen. Gegen diese erhoben Loew ²⁾ und später auch Bunge ³⁾ den Einwand, dass die dazu verwendeten Mengen meiner Eiweissverbindung zu geringe waren und ich daher auf zuverlässige Resultate in dieser Hinsicht nicht rechnen durfte. Die Berechtigung dieses Einwandes muss ich durchaus anerkennen, zumal ich niedrigere Zahlen erhalten hatte, als sie früher von Lieberkühn gewonnen waren und später auch von Loew gefunden wurden. Ich habe mich daher bemüht, möglichst sorgfältige Schwefelbestimmungen mit genügend grossen Quantitäten meines aschefreien Albumins auszuführen. Dazu hatte ich um so mehr Veranlassung, als die Mengen, welche Loew bei seinen Analysen benutzt hat, immer noch etwas kleine sind, ausserdem aber unterdessen durch die eingehenden Versuche von Bunge und Zinoffsky ⁴⁾ festgestellt worden ist, dass zu

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. V, S. 198 ff.

²⁾ Loew, Pflüger's Archiv, Bd. 31, S. 393 ff.

³⁾ Bunge, Lehrbuch d. physiol. u. pathol. Chemie. Leipzig. 1887. S. 57.

⁴⁾ Zinoffsky, über die Grösse des Hämoglobinkmoleküls. Diss. Dorpat. 1885. — Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. X, S. 16.